FLOTAȚIA

Paraschiv Ilie



Editura Tehnică

Dr. ing. Paraschiv Ilie

FLOTAŢIA

VOL. 1

Baze teoretice şi reactivi



EDITURA TEHNICĂ
BUCUREŞTI – 1989

Lucrarea este elaborată în două volume care cuprind cinci părţi.

Volumul 1 tratează în două părţi *bazele teoretice ale flotaţiei*, cu fazele componente ale tulburelii de flotaţie şi influenţa particularităţilor genetice şi structurale ale mineralelor asupra flotabilităţii lor şi *reactivii de flotaţie*.

Volumul 2, împărţit în trei părţi, cuprinde *maşini de flotaţie, utilaje şi aparate auxiliare, tehnologia procesului de flotaţie* cu factorii ce influenţează flotaţia, scheme de flotaţie şi conducerea acestora şi *practica flotaţiei substanţelor utile*, care tratează flotaţia substanţelor minerale apolare, a minereurilor oxidice şi sulfidooxidice de metale neferoase, a oxizilor şi silicaţilor şi a sărurilor solubile.

Lucrarea se adresează inginerilor, tehnicienilor şi maiştrilor din domeniul preparării substanţelor minerale utile (producţie, cercetare, proiectare şi învăţămînt). De asemenea, este utilă studenţilor şi elevilor din învăţămîntul superior şi mediu de specialitate.

PREFAȚĂ

Flotația este procedeul de concentrare a mineralelor utile prin separarea lor de cele sterile, folosind diferența ce există între capacitatea acestora de a fi umectate. Spre deosebire de alte procedee de concentrare, care se bazează pe fenomene relativ simple și ușor de măsurat, flotația se realizează printr-un complex de fenomene fizico-chimice și hidrodinamice ce se influențează reciproc și care sînt greu măsurabile [1, 2].

Succesul flotației este condiționat de hidrofobitatea diferită a mineralelor, hidrofobitate naturală care în majoritatea cazurilor se dovedește insuficientă, pentru separare fiind necesară modificarea ei.

Prin flotație, folosind diverși reactivi, deosebirile superficiale ale mineralelor pot fi schimbate, amplificate. Acest fapt împreună cu posibilitatea de separare a granulelor fin măcinate au făcut ca în prezent mineralele ce conțin plumb, cupru, staniu, nichel cobalt, aur, sulf, arsen, stibiu, litiu, beriliu, wolfram, molibden, germaniu, crom, titan, fier, uran, tantal, niobiu, zirconiu, fosforite, apatită, cărbune, grafit și alți componenți utili din materia primă minerală să se extragă prin flotație.

Procedeul actual de flotație, dezvoltat mai intens în ultimii 50—60 *de ani, a parcurs trei etape de dezvoltare: flotația în ulei, flotația peliculară și flotația cu spumă. Dintre acestea numai flotația cu spumă și-a găsit aplicare industrială.*

Acest procedeu, combinat cu dozajul reactivilor de flotație apăruți ulterior, a pus bazele actualului procedeu de flotație cu spumă.

Teoria flotației, ca și teoria altor discipline aplicative, se află în perioada cînd analiza datelor experimentale, pe lîngă folosirea noțiunilor de bază din chimia și fizica clasică, necesită aplicarea noilor descoperiri din domeniul teoriei corpului solid, a chimiei fizice, a teoriei forțelor superficiale.

S-au definit noțiunile teoretice ale proceselor chimice, fizico-chimice și fizice ale procesului de flotație, teoria de formare a fazei gazoase disperse, a actului elementar de flotație. Se folosește un cîmp larg de metode de cercetare — de la analiza chimică la spectrele de infraroșu a compușilor superficiali.

Sarcina principală actuală a cercetărilor teoretice din domeniul flotației este de a trece de la aprecieri calitative și interpretări statistice la analiza cantitativă funcțională, pe baza teoriei unice a flotației, care să cuprindă toate subprocesele determinate ale rezultatelor flotației.

Pentru unele tipuri de substanțe utile, dezvoltarea teoriei este etapă obligatorie în obținerea de indicatori superiori. Cerințele tot mai mari de materii prime minerale (silicați, oxizi, carbonați) ale diferitelor ramuri industriale, scăderea conținuturilor în elemente utile ale acestora, precum și calitatea din ce în ce mai riguroasă impusă de consumatori necesită realizarea — prin operațiile de preparare — a unei separări cît mai selective între minerale cu compo-

ziţii chimice şi structuri adesea foarte asemănătoare. Creşterea continuă a necesarului de metale şi alte substanţe minerale utile a condus, în ultimele decenii, la epuizarea zăcămintelor bogate. Valorificarea minereurilor sărace a impus perfecţionarea procedeelor de concentrare, astfel încît aspectele economice să favorizeze exploatarea acestora. În acest caz, s-a constatat că pentru a obţine o tonă de concentrat, volumul de masă minieră creşte continuu.

Din literatura de specialitate rezultă că, la unele metale, raportul dintre conţinutul de metal în minereu (%) şi conţinutul de metal în concentrat (%) se prezintă astfel: Pb 0,5—3/30 — 73; Zn 1—4/45—56; Cu 0,3—1,5/15—40; Mo 0,05—0,5/47—50; Sn 0,6—1,0/40—60; Mn 15—20/25—50.

O situaţie similară se prezintă şi în cazul valorificării cărbunilor cocsificabili, respectiv: 25 ÷ 50/8 ÷ 9 cenuşă, în brut faţă de concentrat. Realizarea acestui grad de îmbogăţire a fost posibil numai prin aplicarea şi perfecţionarea continuă a procedeului de concentrare prin flotaţie.

Flotaţia are rol de avangardă în mineralurgia substanţelor minerale utile şi se extinde la separarea produselor metalurgice, cenuşilor de termocentrală, produselor chimice, epurarea apelor, separarea sărurilor şi chiar a bacteriilor. Se află în stare de asimilare ori extindere noi procedee de flotaţie: separarea în spumă, electroflotaţia, flotaţia ionilor ş.a. Tendinţele principale de dezvoltare sînt în principal legate de creşterea selectivităţii de separare şi creşterea domeniului de granulaţie a mineralelor separate prin flotaţie.

Se extinde folosirea combinaţiilor de reactivi, aparţinînd frecvent grupurilor funcţionale diferite. Perfecţionarea continuă a regimului de reactivi prin folosirea celor specifici, selectivi, conduce la reducerea consumului lor, la creşterea extracţiei şi a calităţii produselor. Diversificarea sortimentelor de reactivi creşte eficienţa tehnico-economică a flotaţiei. Problema sintezei reactivilor noi, eficienţi va figura şi în viitor printre principalele căi de dezvoltare a flotaţiei. Mutaţii deosebite au loc şi în domeniul maşinilor de flotaţie. Maşinile de flotaţie de tip coloană, maşinile pneumomecanice şi penumatice de volum mare îşi arată avantajele productive ca şi indicatori tehnico-economici. Se asimilează noi maşini de flotaţie pentru tratarea apelor reziduale, precipitatelor şi fracţiilor ultrafine.

Se extinde controlul automat al procesului inclusiv automatizarea în scopul optimizării procesului, obţinerii randamentelor maxime.

Sarcinile actuale ale economiei noastre naţionale impun creşterea producţiei de cărbune şi minereuri, extragerea complexă şi cît mai completă a tuturor substanţelor minerale utile folosind cele mai eficiente procedee cunoscute în mineralurgie.

Problemele multiple puse industriei extractive nu pot fi rezolvate fără cunoaşterea ştiinţifică a principalelor procedee de prelucrare şi concentrare în cadrul cărora rolul preponderent îl are flotaţia. Pentru a răspunde acestui scop în prezenta lucrare, prima de acest gen din ţară, se încearcă concentrarea, prelucrarea şi sistematizarea materialelor din acest domeniu, se insistă asupra cunoaşterii fenomenelor fizico-chimice care stau la baza procedeului de flotaţie, se prezintă reactivii, utilajele şi tehnologiile specifice practicate la extracţia diferitelor substanţe utile.

Un accent deosebit se pune pe ultimele realizări în domeniu, se insistă asupra tehnologiilor de valorificare complexă a materiilor prime şi asupra noilor domenii de aplicare ale flotaţiei. Menirea lucrării este de a prezenta cele mai avansate tehnologii de flotaţie a mineralelor şi altor substanţe utile.

Autorul

Cuprins

Partea întîi. BAZELE TEORETICE ALE FLOTAȚIEI

1. FAZELE COMPONENTE ALE TULBURELII DE FLOTAȚIE

1.1. Noțiuni generale despre fazele tulburelii de flotație

Tulbureala de flotație este formată din particule minerale solide, apă și aer. Procesul de flotație este rezultatul fenomenelor ce decurg la interfața fazelor solidă, lichidă și gazoasă.

Însușirile fiecărei din aceste faze influențează rezultatul flotației.

Faza lichidă poate fi diferită, însă de regulă se folosește apa. Procesele de aderare a mineralelor la bula de aer, însușirile fizico-chimice ale suprafeței mineralelor și ale reactivilor folosiți sînt în strînsă legătură cu însușirile apei.

Moleculele apei acționează cu alte molecule precum și între ele. Apa are o mare constantă dielectrică, $D = 81$. Datorită acestui fapt multe substanțe sub acțiunea dipolilor apei se dizolvă, disociază în ioni și se hidratează. Hidratația diferiților ioni are loc conform figurii 1.1.

La dizolvarea mineralelor, energia de hidratare este mai mare decît energia rețelei mineralului fapt ce conduce la trecerea în soluție a ionilor

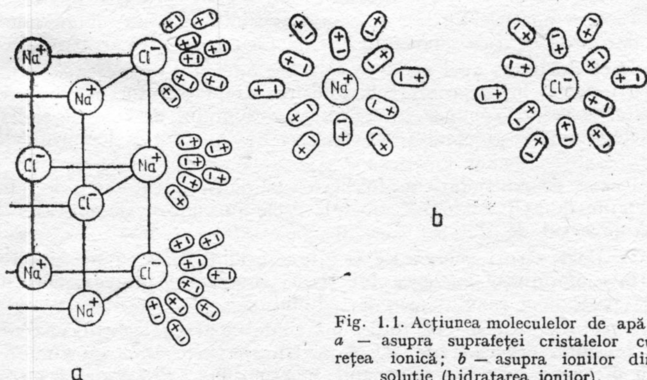


Fig. 1.1. Acțiunea moleculelor de apă: *a* — asupra suprafeței cristalelor cu rețea ionică; *b* — asupra ionilor din soluție (hidratarea ionilor).

componenţi ai reţelei. Dizolvarea în apă a diverselor minerale depinde de natura acestora. Formarea învelişului de hidraţi în jurul moleculei este determinat de polarizabilitatea ei. Moleculele polare se hidratează pe cînd cele apolare au o hidratare redusă.

Moleculele ce conţin grupe polare şi apolare (eteropolare) se hidratează în mod diferit.

Hidratarea este un proces exotermic, cantitatea de căldură degajată caracterizînd lucrul mecanic de umectare şi tăria de fixare a apei la suprafaţa mineralelor.

Mineralele se dizolvă atunci cînd energia de hidratare depăşeşte energia reţelei cristaline.

Viteza de dizolvare este în funcţie de natura mineralelor, temperatura tulburelii, intensitatea agitării, suprafaţa specifică a granulelor minerale şi compoziţia ionică a apei. Dacă soluţia conţine ioni asemănători cu cei ai mineralului atunci solubilitatea scade.

Moleculele apei disociază în soluţie formînd ioni H^+ (cationi) şi OH^- (anioni). $I = [H^+][OH^-]$, produsul ionic al apei este de 10^{-14} la $t = 22°C$.

Logaritmul negativ al concentraţiei ionilor de hidrogen se numeşte *p*H — valoare ce are o deosebită însemnătate în procesul de flotaţie.

În flotaţie se foloseşte apă naturală în care sînt prezenţi diferiţi ioni de Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} K^+, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, precum şi ioni de metale grele: cupru, plumb, zinc, fier ş.a. În funcţie de influenţa ce o au asupra tehnologiei de flotaţie, ionii prezenţi în apă pot fi indiferenţi ori cu acţiune specifică.

Caracteristica de indiferenţi este relativă. Astfel, la prepararea minereurilor de cupru ori cu sulfuri polimetalice nu s-a constatat influenţa ionilor de K^+ şi Na^+, pe cînd în situaţia flotaţiei feldspaţilor cu acizi graşi prezenţa acestora degajează procesul. Anionii SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ş.a. au influenţă slabă asupra flotaţiei minereurilor polimetalice.

Impurităţile cu acţiune specifică sînt în primul rînd cele ce determină *p*H-ul, care trebuie în mod riguros controlat. Prezenţa ionilor de calciu şi magneziu conferă apei duritate. Deosebim duritate temporară şi permanentă, pentru flotaţie fiind importantă cea permanentă reprezentată de cloruri, silicaţi, sulfaţi de calciu şi magneziu.

În ţara noastră duritatea apei se exprimă cu ajutorul gradului german de duritate, care reprezintă 10 mg CaO la 1 l de apă.

Dacă duritatea apei nu depăşeşte 8 grade, o asemenea apă este bună pentru flotaţie, în caz contrar la folosirea drept colectori a acizilor graşi duritatea excesivă conduce la creşterea consumului de colector şi deranjarea selectivităţii procesului datorită activităţii flotaţiei mineralelor de gangă.

Uneori pentru flotaţie se foloseşte apă de mină care conţine cantităţi importante de SO_4^{2-} şi ioni de metale grele precum şi şlamuri care dereglează procesul de flotaţie.

Pe lîngă săruri anorganice şi alte substanţe, în apă se solubilizează gaze în conformitate cu legea lui Henry, respectiv proporţional cu presiunea parţială a gazului asupra lichidului.

Gazul dizolvat în apă totdeauna tinde să atingă echilibrul corespunzător presiunii sale parţiale, adică pentru apa în contact cu atmosfera — — cu presiunea parţială a gazului în atmosferă. Procesele de dizolvare

și absorbție a gazelor de către apă decurg lent. Ca să ajungă la echilibru cu presiunea sa parțială în atmosferă, conținutului de gaze în apă îi trebuie un timp determinat, durată ce poate fi scurtată prin agitare. Acest fapt are o importanță deosebită pentru flotație.

Toate substanțele dizolvate în apă într-o măsură ori alta influențează flotația.

Faza solidă — mineralele. Comportarea mineralelor în procesul de flotație este determinată de structura lor. Prin structură înțelegem repartizarea spațială a atomilor, ionilor ori moleculelor cristalului.

Asupra însușirilor de flotație a mineralelor o influență deosebită o are structura cristalelor care determină compoziția suprafeței granulelor, direcțiile de fracturare sau clivaj, respectiv măcinabilitatea lor.

Gaudin [3] a clasificat mineralele după flotabilitate luînd în considerare prezența concomitentă pe suprafața mineralelor a electronilor de valență, a unor atomi vecini și prezența sarcinilor la atomi și grupe de atomi, arătînd că flotabilitatea naturală a mineralelor este influențată de existența unor suprafețe produse prin fracturare sau clivaj, fără ruperea legăturilor interatomice sau a altor legături în afară de cele reziduale (de tip van der Waals). Lipsa flotabilității corespunde cazului cînd toate suprafețele produse pe cale naturală prezintă legături ionice în cantități mai mari decît o anumită valoare limită.

Gaudin împarte cristalele din punctul de vedere al flotabilității în cristale atomice și molecule care posedă legături reziduale (cristale formate din atomi și molecule între care apar legături vanan der Waals), cristale metalice, care au structură infinită, constituite din rețele de cationi printre care circulă electroni, cristale ionice, care posedă, de asemenea, structuri infinite formate prin asocierea anionilor și cationilor și cristale combinate în care se combină legături covalente și reziduale pentru a da structuri infinite în una, două sau trei dimensiuni.

Suprafețele cristalelor care conțin legături reziduale sînt neionice și practic sînt indiferente la adeziunea apei sau aerului, ceea ce face ca în contact simultan cu aceste faze să formeze un unghi de contact diferit de zero. Cristalele care conțin legături ionice sau metalice au preferință pentru faza apoasă și dau un unghi de contact apropiat de zero.

Cristalele complexe care posedă legături de hidrogen sau cele care posedă legături covalente și moleculare sau de alt tip pot avea suprafețe naturale atît ionice cît și moleculare.

Cristalele moleculare ale unor substanțe organice, sulful, realgarul, oxizii de arsen flotează ușor. Substanțe anorganice în formă de foițe (acidul boric, grafitul, talcul, porfilitul, oxidul mercuric) sînt de asemenea flotabile, în timp ce alte substanțe anorganice foioase, cum sînt mica, argila, cloritele, nu posedă flotabilitate. Lipsa de flotabilitate a acestora din urmă se datorește faptului că suprafețele de clivaj posedă legături ionice, spre deosebire de prima grupă care nu conține astfel de legături decît într-o proporție redusă.

Dacă granulele minerale ar avea o structură cristalină ideală, problema flotabilității ar putea fi ușor rezolvată avînd în vedere faptul că majoritatea mineralelor posedă proprietăți semiconductoare, deci capacitatea lor de absorbție ar putea fi dirijată. În practică însă lucrăm cu minerale care în mod normal nu sînt constituite din cristale ideale, rețelele

lor prezentînd imperfecţiuni ale periodicităţii alternanţei dintre nodurile anionice şi cationice, pot include atomi superstoichiometrici, impurităţi atomice, incluziuni de minerale, dislocaţii, ceea ce face ca suprafeţele lor să fie eterogene la fel ca şi energia lor.

Starea energetică a mineralului este determinată de *nivelul Fermi* al electronilor aparţinători mineralului. Dacă nivelul Fermi este ridicat, transferul de electroni se desfăşoară către faza lichidă, la nivel scăzut transferul se produce de la faza lichidă către suprafaţa mineralului, ceea ce conduce la mărirea cantităţii de ioni absorbiţi de către mineral. Acest fapt prezintă o importanţă deosebită deoarece valoarea nivelului Fermi poate fi modificată atît prin folosirea de reactivi cît şi prin procedee fizice (mărire temperatură, iradiere, bombardare cu ioni sau electroni, sub acţiunea cîmpurilor electrice, prin modificarea fineţei de măcinare etc.)

Transferul de electroni pe suprafaţa solid-lichid mai este determinat şi de concentraţia de electroni liberi (n) sau de goluri pozitive (p) şi raportul dintre aceştia. Reactivii anionici vor fi puternic adsorbiţi dacă se produce un transfer de electroni de la anion către reţeaua cristalului. Transferul se va produce evident către nodurile cationice ale reţelei şi în locurile în care se găsesc goluri de electroni în reţea.

Schimbările izomorfe ce au loc în procesul de formare a mineralelor de asemenea afectează comportarea acestora în flotaţie. În aceste schimbări, reţeaua cristalină rămîne neschimbată, are loc însă frecvent intrarea în reţea a unui ion cu valenţa superioară în locul unuia cu valenţă mai mică, înlocuire ce conduce la creşterea energiei reţelei, a energiei de suprafaţă şi la reducerea solubilizării.

Impurităţi izomorfe se constată la multe minerale. Spre exemplu în blendă ionul de zinc frecvent este înlocuit prin ionul fier; în wolframit ionul de fier este înlocuit prin ionul mangan; în apatită ionul calciu este înlocuit prin pămînturi rare; impuritatea izomorfă influenţează într-o măsură importantă flotaţia.

Este cunoscută flotabilitatea diferită a blendelor în funcţie de conţinutul de fier, iar prezenţa chiar a unor cantităţi reduse de ioni de cupru în blende creşte flotabilitatea acestora.

Asupra flotaţiei au influenţă negativă impurităţile mecanice prezente în minerale sub formă de incluziuni disperse; concreşterile reciproce de minerale, care nu pot în întregime să fie dezasociate în procesul de măcinare, motiv pentru care suprafaţa rezultată se prezintă sub formă de microsectoare, care se vor comporta diferit în contact cu reactivii de flotaţie; peliculele formate la suprafaţa mineralelor din zona de oxidare, ca urmare a înlocuirii spre exemplu a sulfurilor cu oxizi; şlamurile ce se formează în zona de oxidare; peliculele formate ca urmare a îmbogăţirii secundare a mineralelor în zona de oxidare, cum ar fi spre exemplu sulfuri secundare de cupru pe pirită, covelină pe blendă; pelicule groase ori substituiri totale ale unor minerale cu altele, ce au loc datorită circulaţiei în zăcămînt a soluţiilor pe durate de ordinul perioadelor geologice.

Faza gazoasă. Aerul constituie parte componentă a tulburelii de flotaţie. Dintre componenţii aerului O_2 şi CO_2 se dizolvă cel mai bine, rolul principal în chimismul procesului de flotaţie revenindu-i oxigenului, a cărui acţiune de exemplu în cazul sulfurilor constituie condiţie obligatorie pentru decurgerea procesului, fiind însă necesară o acţiune de scurtă durată, care să permită apariţia unor valenţe libere capabile să acţioneze cu reactivii.

Solubilitatea aerului este în funcție de presiunea parțială, temperatură și concentrația din soluție a altor componente. După *legea lui Henry*

$$C = KP$$

în care P este presiunea parțială a aerului din bulă,
K — constanta ce depinde de proprietățile gazului și de temperatură;
C — concentrația aerului dizolvat în faza lichidă.

Presiunea în bulă se mai determină și din relația:

$$P = P_1 + \frac{2\,\sigma_{a,l}}{R_{min}}$$

în care: P_1 este presiunea în lichidul ce înconjoară bula;
$\sigma_{a,l}$ — tensiunea superficială la interfața aer — lichid;
R_{min} — raza minimă a bulei,

$$R_{min} = \frac{2\,\sigma_{a,l}}{P - P_1}$$

unde $P - P_1$ este diferența de presiune.

Din relația de mai sus rezultă că pentru formarea de bule mici este necesară reducerea tensiunii superficiale la interfața aer — lichid ($\sigma_{a,l}$) și creșterea diferenței de presiune $P - P_1$. Bulele de aer din tulbureala de flotație au un înveliș de apă cu tensiunea superficială $\sigma_{a,l}$. Acest înveliș este elastic și stabil mecanic, în special cînd în tulbureală se dozează și substanțe tensioactive. În interiorul bulei se crează un excedent de presiune

$$P = \sigma_{a,l}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

unde: R_1 și R_2 sînt razele curburii a două secțiunii principale a bulei.

La ciocnirea a două bule de aer cu razele r_1 și r_2 pelicula de lichid dintre ele intră sub excedent de presiune și dacă ea nu suportă această presiune, bulele se vor contopi.

Posibilitatea contopirii (coalescenței) bulelor depinde de diferența presiunilor din ele, adică

$$\Delta P = 2\,\sigma_{a,l}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

Probabilitatea contopirii bulelor de același diametru este mică, de aceea în tulbureală majoritatea bulelor au același diametru.

1.2. Umectarea și actul elementar de flotație

Flotația are loc în faza apoasă, apa fiind în contact permanent cu suprafața mineralelor provoacă dizolvarea parțială a acestora.

Apa formează la suprafața mineralelor un înveliș de hidrați a cărei grosime și structură este în funcție de însușirile fizico-chimice ale supra-

feței minerale și care exprimă umectarea acesteia. Cu cît umectarea este mai redusă cu atît flotația decurge mai bine.

Produsele de dizolvare a unor minerale pot acționa asupra straturilor superficiale a altor minerale, acționează cu reactivii folosiți pentru flotație, influențînd într-o măsură ori alta mersul și rezultatele flotației.

Acționarea suprafeței mineralelor în raport cu apa și reactivii de flotație este determinată de starea energetică a suprafeței, de atomii (ionii) de la suprafața rețelei mineralului și care dispun de energie liberă, spre deosebire de cei din volumul rețeleia căror energie se consumă în interacțiunea cu atomii (ionii) vecini.

Energia liberă superficială este determinată de lucrul mecanic ce trebuie cheltuit pentru formarea 1 m^2 de suprafață nouă (J/m^2).

În flotație, pe lîngă energia liberă superficială, importanță deosebită o are și atracția reciprocă a ionilor și moleculelor lichidului (apei), numită *coeziune* și exprimată prin lucrul mecanic (erg/cm^2) necesar pentru ruperea unei coloane de lichid cu secțiunea de 1 cm^2, în două coloane de aceeași secțiune.

Atracția reciprocă a două faze (de exemplu: apă și mineral) ce are loc la interfață, se numește *adeziune*. Atracția manifestată de o fază asupra alteia prin interfață, necesită un consum de energie echivalent cu cel necesar pentru separarea acestor faze. Acest lucru mecanic raportat la suprafața de separație (erg/cm^2), numit lucru mecanic de adeziune, este egal cu suma energiilor superficiale a ambelor faze, minus energia superficială a interfeței.

În cazul adeziunii dintre apă și mineral lucrul mecanic de adeziune va fi:

$$W = \sigma_{l,a} + \sigma_{m,a} + \sigma_{m,l}$$

unde $\sigma_{l,a}$, $\sigma_{m,a}$, $\sigma_{m,l}$ sînt tensiunile superficiale la interfețele lichid-aer, mineral-aer și mineral-lichid.

Condiția principală pentru ca apa să ude suprafața mineralului este ca lucrul mecanic de adeziune dintre apă și mineral să fie mai mare decît lucrul mecanic de coeziune al moleculelor apei.

Primul stadiu de acțiune moleculară a apei cu suprafața mineralului este udarea acestuia de către apă.

Ca măsură a udabilității se folosește valoarea unghiului de contact Θ dat de relația Young — Laplace

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{,ma} - \sigma_{m,l}}{\sigma_{l,a}}$$

Corpurile hidrofile au un unghi de contact Θ mai mic de 90°, iar cele hidrofobe mai mare de 90°. Importanța gradului de hidrofilie asupra flotabilității mineralelor rezultă clar din analiza termodinamică a procesului de adeziune. În mod teoretic se poate arăta [1] că adeziunea bulelor la suprafața granulelor se produce spontan cînd este îndeplinită condiția:

$$\sigma_{l,a} (1 - \cos \Theta) \geqslant 0$$

Din relația de mai sus se constată că flotația se produce cu atît mai bine cu cît unghiul de contact are o valoare mai aproape de 180°. Cînd are loc udarea totală a mineralului, unghiul de contact este egal cu 0°

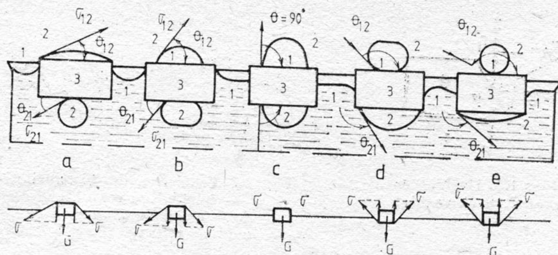


Fig. 1.2. Umectarea mineralelor în prezența apei și aerului: *1* — picătură de apă; *2* — bulă de aer; *3* — particula minerală.

și cos Θ = 1, iar în situația hidrofobiei totale Θ = 180° și cos Θ = — 1. Cu cît este mai mare valoarea unghiului de contact, cu atît mai redusă este umectarea corpului solid cu apa. Pornind de la aceasta, cos Θ este considerat grad de umectare și se notează cu *B*: cos Θ = *B*.

Dacă hidrofilia totală poate avea loc, hidrofobie totală nu există deoarece o oarecare adeziune totală există între două faze în contact. În flotație cînd acționează trei faze: aer, apă, mineral, schematic se pot prezenta următoarele situații de fixare a mineralelor cu grad diferit de umectare [4.]

În apă se introduc minerale pe a căror suprafață șlefuită se toarnă de sus picătura de apă *1*, iar de jos (sub suprafața mineralului în faza apoasă) se introduc bulele de aer *2* (fig. 1.2).

În figura 1.2, *a* este prezentat mineralul cu umectare aproape totală. Picătura de apă se întinde pe întreaga suprafață și unghiul de contact Θ este apropiat de 0, adică Θ≈0 și cos Θ≈1. Corpurile astfel umectate se numesc hidrofile.

Bula de aer *2* introdusă sub apă la șliful mineral fie nu va îndepărta de loc apa, fie va ocupa pe suprafața acestuia o suprafață foarte mică, formînd un perimetru trifazic. În cazul cînd Θ = 90°. (fig. 1.2, *c*), forțele de flotație sînt îndreptate sub un vector perpendicular cu șliful mineral. În acest caz *B* = cos Θ = 0, adică ne aflăm în punctul de trecere denumit de inversie.

La figura 1.2, *d* și *e* se prezintă o creștere a unghiului de contact, adică Θ>90°, deci ne afiăm în situația cînd umectarea cu apă este mai redusă comparativ cu acoperirea cu aer. Cînd avem 90°<Θ<180°, corpurile solide sînt considerate ca parțial hidrofobe.

Tot în figura 1.2 în partea de jos, se prezintă comportarea granulelor minerale de formă cubică.

În fig. 1.2, *a*, *b* și *c* rezultă forțe de flotație direcționate în jos similar cu forța de greutate *G*, situație în care nu are loc flotația. În figura 1.2, *d* și *e* forțele de flotație sînt direcționate în sus — contrar forțelor de greutate, situație în care granulele de dimensiuni mici nu se scufundă ci vor pluti (vor flota).

Flotația granulelor minerale are loc la unghiuri sub 90°, uneori chiar cu valori de 1 — 2°.

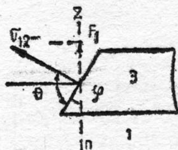


Fig. 1.3. Unghiul de contact θ și unghiul formei φ.

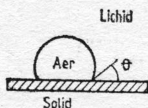


Fig. 1.4. Fenomene de histerezis: θ — unghiul de echilibru; θ_1 — unghi de avans; θ_2 — unghi de retenție ($\theta_1 < \theta < \theta_2$).

În realitate, majoritatea mineralelor au forme neregulate, cu înclinări ale suprafețelor laterale în raport cu axa verticală (fig. 1.3).

În acest caz la unghiul de contact $\Theta < 90°$ (dar la $\Theta + \varphi > 90°$) direcția vectorului F_1 nu va fi în jos ci în sus, adică contrar forței de greutate și deci granula minerală cu $\Theta < 90°$ va flota.

Unghiul φ este numit unghiul formei, generat de neregularitatea formei granulelor.

Valoarea forței de flotație și posibilitatea de flotație (după *P.A. Rebinder*) este determinată de valoarea *B* ce depinde de natura moleculară a suprafeței solidului [5], adică de gradul de pregătire a acesteia pentru flotație (determinat prin valoarea unghiului de contact). Capacitatea de flotație a granulelor minerale de formă neregulată, cu colțuri, este determinată de constanta de flotație $F = \sigma_{l,a}\,(1 - B)$.

Pe suprafața orizontală a mineralului (fig. 1.4) aflat în apă, bula de aer formează un unghi de contact echilibrat. Dacă mineralul se înclină, atunci perimetrul de fixare a bulei poate rămîne nemișcat, iar valoarea unghiului de contact să se schimbe.

Retenția de mișcare a perimetrului umectat poartă denumirea de histerezis de udare și se măsoară prin diferența dintre valoarea de echilibru și cea reală a udabilității. El se datorește pe de o parte frecării dintre lichid și suprafața solidului, iar pe de altă parte relației care există între adeziunea dintre lichid și solid și cea dintre gaz și solid.

Fenomenul de adsorbție modifică mult capacitatea de udare a suprafețelor solidelor și histerezisul de udare. Adsorbția diferitelor substanțe tensioactive pe suprafața solidelor poate modifica esențial unghiul de contact și prin aceasta udabilitatea solidelor, adică umectarea. În condiții de echilibru, umectarea exprimată prin $B_e = \cos \Theta_e = \frac{\sigma_{m,a} - \sigma_{m,l}}{\sigma_{l,a}}$ se corectează, ținînd seama de rezistența ce o opune perimetrul umectat (histerezis) respectiv $B_e - B = \frac{\varphi}{\sigma_{l,a}}$ sau $B = B_e - \frac{\varphi}{\sigma_{l,a}} = \cos \Theta - \frac{\varphi}{\sigma_{l,a}}$

Gradul de umectare în condiții de histerezis *B* este influențat într-o măsură importantă de reactivii folosiți pentru flotație, creșterea acestuia sub influența colectorilor și reducerea lui sub influența depresanților jucînd un rol important în procesul de flotație.

1.3. Fenomene electrice între faze

Pentru studiul flotației o importanță deosebită o prezintă starea electrică a suprafeței mineralului.

Acțiunea mineralelor cu apa și ionii prezenți în tulbureală conduce la schimbarea stării electrice a suprafeței mineralelor, determinată prin potențialul electrochimic ori potențialul electrocinetic.

Energia de acțiune a apei cu diferiți ioni ai mineralului este diferită și drept urmare și trecerea ionilor în soluție este diferită. Suprafața mineralului prin trecerea ionilor în soluție capătă sarcină electrică de semn diferit față de sarcina ionilor trecuți în soluție. La suprafața mineralului, sarcina electrică poate apărea și ca rezultat al adsorbției preferențiale a unor ioni cu o anumită sarcină electrică. Apare astfel la suprafață un surplus de ioni cu o anumită sarcină și care formează sarcina electrică, adică potențialul suprafeței fazei solide în raport cu cea lichidă. Acești ioni se se află atît în faza solidă cît și în cea lichidă și se numesc determinanți de potențial. Ei pot fi atît în rețeaua mineralului cît și de altă natură avînd dimensiuni apropiate de ionii din rețea și fiind legați chimic cu suprafața mineralului. De exemplu pentru galenă ioni determinanți de potențial poate fi cationul plumb ori anionul sulf.

Creșterea sarcinii electrice a suprafeței îngreunează trecerea din rețeaua cristalină a mineralului în soluție a ionilor de semn contrar. În final se stabilește un echilibru electric între soluție și suprafața solidă, se produce repartizarea spațială a sarcinilor și se formează stratul dublu electric, a cărui structură se prezintă în figura 1.5.

Se presupune că din rețeaua cristalină a mineralului *M* trec în soluție numai cationi și suprafața va căpăta sarcină negativă.

După stabilirea echilibrului dintre soluție și faza solidă, în dreapta liniei *1—1* se află anionii mineralului și acest strat va fi încărcat negativ. Această parte a stratului dublu este denumită armătura interioară (*A*). Ionii armăturii *A* legați de rețeaua cristalină a mineralului sînt repartizați ordonat, iar la mișcarea cristalelor în apă ei se mișcă împreună cu acestea. Linia *2 — 2* reprezintă limita dintre mineral și soluția apoasă. Stratul parțial de cationi repartizați în afara acestei limite (stratul *K*) formează armătura exterioară a stratului dublu electric (stratul Stern).

Restul cationilor se repartizează în afara liniei *3—3*.

Datorită mișcării moleculare repartizarea lor nu este ordonată, iar concentrația lor scade pe măsura depărtării de linia *3—3*. Acest strat de ioni de

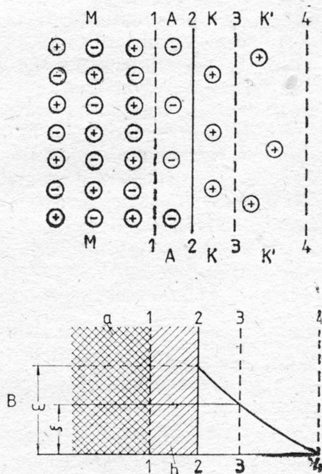


Fig. 1.5. Formarea stratului dublu electric: *A* — structura; *B* — schimbarea potențialului electric; *a* — strat nemodificat al rețelei; *b* — strat modificat (armătura interioară a stratului dublu).

semn contrar (ionii repartizaţi între liniile *2—2* şi *4—4* au semn contrar ionilor din armătura interioară a stratului dublu) se numeşte strat difuz (stratul *K'* — stratul Gouy).

Prin mişcarea particulelor minerale în lichid (ori a lichidului în raport cu mineralul), ionii de semn contrar din stratul *K* se vor mişca împreună cu mineralul, pe cînd ionii se semn contrar din stratul difuz *K'* vor întîrzia în mişcare faţă de primii, ceea ce face ca între cristalul înconjurat de straтele de ioni *A* şi *K* şi restul soluţiei să apară o diferenţă de potenţial, numită potenţial electrocinetic sau potenţial zeta.

Diferenţa de potenţial dintre ionii stratului difuz şi a armăturii exterioare pe de o parte şi ionii armăturii interioare (din stînga liniei *2—2*) pe de altă parte se numeşte potenţial electrochimic (termodinamic sau potenţial total).

Din cele de mai sus rezultă că potenţialul electrocinetic reprezintă parte din potenţialul termodinamic, deosebirea între ele fiind aceea că apar în locuri diferite ale sistemului. Potenţialul termodinamic apare la interfaţa mineral-lichid, pe cînd potenţialul electrocinetic la limita de alunecare *3—3*. Valoarea potenţialului zeta într-o măsură importantă este funcţie de concentraţia electrolitului în soluţie, ceea ce nu se poate spune referitor la potenţialul termodinamic.

Potenţialul termodinamic φ determinat ca diferenţa de potenţial dintre faza solidă şi soluţie, depinde de concentraţia din soluţie a ionilor determinanţi de potenţial [6]

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C},$$

unde: φ_0 este potenţialul la concentraţia 1 mol/l;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută;
n — valenţa ionului;
F — constanta lui Faraday;
C — concentraţia la suprafaţa mineralului corespunzătoare potenţialului φ;
C_0 — concentraţia ionilor în soluţie.

Potenţialul electrocinetic se determină după v — viteza de mişcare a particulelor în cîmp electric cu intensitatea E:

$$\xi = \frac{4\pi n v}{DE}$$

unde: n este viscozitatea lichidului;
D — constanta dielectrică a lichidului.

Valoarea potenţialului electrocinetic este în funcţie de tăria ionică a substanţelor prezente în soluţie

$$\xi = a - b \lg \mu$$

unde: a, b reprezintă constante;
$\mu = \frac{1}{2}\left(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \ldots C_n Z_n^2\right)$ — tăria ionică a soluţiei, adică semisuma produsului dintre concentraţiile molare a ionilor prezenţi în soluţie C şi patratul valenţei lor Z.

Semnul potenţialului electrocinetic este în funcţie de semnul sarcinii armăturii interioare a stratului dublu, respectiv a suprafeţei şi are valoarea nulă cînd sarcina de suprafaţă este nulă.

Cînd la suprafaţa mineralului ponderea revine cationilor, potenţialul va fi pozitiv, iar surplusul de anioni va genera potenţial negativ. Semnul sarcinii suprafeţei aceluiaşi tip de mineral, în apa distilată, diferă în funcţie de condiţiile de formare a mineralului în zăcămînt, de tipul ionilor ce au avut ponderea în soluţiile ori în topiturile în care s-au format mineralele.

Sarcina electrică a suprafeţei, potenţialele termodinamice şi electrocinetice prezintă o mare importanţă pentru flotaţie influenţînd acţiunea mineralelor cu reactivii de flotaţie.

Însuşirile electrice ale suprafeţei influenţează umectarea, hidrofobitatea mineralului fiind invers proporţională cu valoarea potenţialului termodinamic al suprafeţei, umectarea de către apă avînd valoarea cea mai redusă la valori ale potenţialului apropiate de punctul cu sarcină nulă. Determinarea valorii potenţialului electrocinetic permite aprecierea activităţii de flotaţie a suprafeţei mineralului, acţiunea reactivilor cu aceasta. Cunoaşterea semnului şi valorii potenţialului electrocinetic este de mare interes, întrucît, practic încărcarea superficială — influenţînd caracteristicile de adsorbţie ale suprafeţelor minerale — determină alegerea tipului de colector de utilizat pentru realizarea unei bune flotaţii şi, în general, posibilitatea de a prevedea natura şi cantitatea electroliţilor organici sau minerali adsorbiţi prin intermediul forţelor de origine electrostatică. Pe o serie întreagă de minerale s-a demonstrat flotabilitatea maximă a acestora la valori minime ale potenţialului electrocinetic.

S-a determinat că ionii colectorilor anionici se pot fixa numai în acele locuri ale suprafeţei mineralelor unde predomină cationi, iar pentru ionii colectorilor cationici trebuie să predomine anioni. Pornind de la aceasta s-a propus pentru aprecierea absorbţiei reactivilor pe minerale să se folosească termenul — coeficient electrocinetic, indicator electrocinetic [3].

Studiul fenomenelor electrocinetice a permis clasificarea electroliţilor, după efectul asupra valorii potenţialului electrocinetic, astfel:

— ioni care determină potenţialul: în general sînt ionii care constituie reţeaua cristalină a speciei minerale considerate, sau ionii de tip H^+ şi OH^-;

— electroliţi indiferenţi: pentru o concentraţie dată în ioni determinanţi de potenţial, aceşti electroliţi — oricare ar fi concentraţia lor — nu modifică semnul potenţialului zeta. Sînt în general electroliţi formaţi din ioni mari monovalenţi, cum sînt K^+, Na^+, Cl^-;

— ioni care se adsorb în stratul fix al stratului dublu; pentru o concentraţie dată în ioni determinanţi de potenţial ei modifică semnul potenţialului zeta, chiar la o concentraţie slabă; sînt în general ioni mici şi de valenţă ridicată.

Stabilindu-se curba de variaţie a potenţialului termodinamic ori electrocinetic pentru diverse condiţii de lucru care influenţează starea suprafeţei, se poate şti care este încărcarea electrică a acesteia, cînd şi în ce condiţii se modifică ea.

Dacă variaţia curbei de potenţial a mineralelor se coroborează cu capacitatea de adsorbţie a reactivilor de flotaţie şi cu flotabilitatea mineralelor, se pot trage concluzii importante asupra procesului de flotaţie în prezenţa reactivilor ionizabili.

Studiul fenomenelor electrocinetice permite determinarea punctului de încărcare nulă (PIN), un parametru de importanţă deosebită în flotaţie

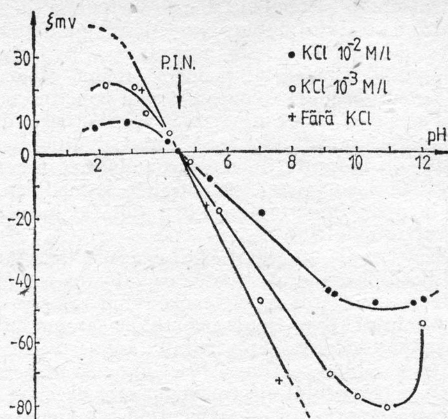


Fig. 1.6. Variația potențialului electrocinetic al casiteritului funcție de *p*H.

(la care $\varphi = 0$ și $\xi = 0$ oricare ar fi forța ionică a soluției). Curbele experimentale ale determinării punctului de încărcare nulă efectuate asupra silicaților, oxizilor, carbonaților, prezintă în general alura curbelor din figura 1.6.

Pentru valori ale *p*H-ului superioare punctului de încărcare nulă, suprafața particulelor este încărcată negativ în raport cu soluția, încărcarea superficială fiind pozitivă în cazul contrar. Se vede de aici că pentru nume roase sisteme colector de flotație-mineral, fenomenele electrostatice joacă un rol important. Astfel, cînd interacțiunea normală adsorbat—adsorbant este în întregime de origine electrostatică, pentru o valoare a *p*H-ului dată, semnul încărcării superficiale impune alegerea colectorului de utilizat pentru obținerea rezultatelor optime de flotație [7].

Sarcina electrică negativă împiedică adsorbția fizică pe mineral a anionilor și facilitează adsorbția cationilor. Sarcina pozitivă va avea acțiune contrarie. În cazul chemosorbției ori reacției chimice eterogene, sarcina suprafeței nu influențează mult adsorbția, deoarece legăturile chimice sînt mai puternice decît cele electrostatice.

Atracția și respingerea electrostatică nu lămuresc totdeauna legătura dintre potențialul zeta al mineralului și adsorbția moleculelor fără sarcină electrică, adsorbția maximă a ionilor colectorilor la valori ale potențialului electrocinetic apropiate de punctul de încărcare nulă, precum și înrăutățirea flotației mineralelor o dată cu creșterea potențialului zeta, fie spre valori negative, fie spre pozitive.

A. N. Frumkin, tratînd stratul dublu electric ca un condensator la care cîmpul electric împiedică introducerea în spațiul dintre armăturile condensatorului încărcat, a unui corp cu constantă dielectrică mai mică decît mediul ce umple condenastorul, conchide că adsorbția importantă a substanțelor organice are loc numai pe suprafețe neîncărcate sau slab încărcate electric.

S-a stabilit că schimbarea stabilității unor soluții coloidale și a sistemelor disperse mai grobe depinde de valoarea potențialului zeta, coagularea sau peptizarea mineralelor influențînd flotarea acestora. Rezultă deci, că proprietățile electrice influențează diferit flotația, însă potențialul electrochimic sau electrocinetic nu pot caracteriza unilateral flotabilitatea, aceasta putînd avea loc la diferite valori ale potențialelor.

Cu toate că nu există o legătură determinantă între potențialul zeta și flotabilitate, determinarea acestuia în diferite condiții poate da valoroase indicații privind proprietățile suprafețelor și caracterul fixării reactivilor pe ele.

Valoarea potențialului electrochimic se modifică o dată cu schimbarea în soluție a conținutului ionilor determinanți de potențial (ionii din care este format mineralul și ionii izomorfi cu ionii mineralului), iar valoarea potențialului electrocinetic se modifică o dată cu schimbarea concentrației diferiților electroliți din soluție.

Potențialului electrocinetic îi revine un rol important în subțierea și distrugerea filmelor de lichid dintre bula de aer și suprafața mineralului.

1.4. Absorția substanțelor solubile prezentate în tulbureală, acțiunea lor cu mineralele.

În soluțiile apoase concentrația diferitelor substanțe la suprafață și în volum este diferită. Modificarea concentrației componentului la suprafață comparativ cu concentrația volumică se numește adsorbție.

Spontan în stratul de suprafață se concentrează acei componenți care reduc tensiunea superficială.

Asemenea substanțe se numesc *tensioactive*. Adsorbția însoțită de creșterea concentrației în stratul superficial se consideră pozitivă. Dacă componentul dizolvat crește tensiunea superficială a apei, atunci concentrația spontană a acestei substanțe în stratul superficial este mai mică decît în volum și adsorbția este negativă.

Procesul de adsorbție cantitativ se exprimă prin *relația lui Gibbs*:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)$$

în care: Γ este excesul superficial al componentului comparativ cu concentrația lui în soluție;
C — concentrația componentului;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută;
σ — tensiunea superficială a soluției.

Din relația de mai sus rezultă că atunci cînd tensiunea superficială se reduce, $\frac{d\sigma}{dC}$ are valoare negativă, adsorbția este pozitivă și invers.

Majoritatea compușilor organici în soluții apoase se absorb negativ. Substanțele organice cu polaritate mixtă de regulă sînt tensioactive, activitatea de adsorbție a lor este în funcție de lungimea radicalului hidrocarburic.

Toate procesele de adsorbție sînt determinate de forțe chimice (ionice, covalente, metalice) și forțe fizice (forțe Van der Waals). Deosebirile dintre

forțe determină specificul adsorbției fizice ori chimice. Astfel, în cazul adsorbției fizice, substanța adsorbită și rețeaua cristalină a mineralului reprezintă două sisteme chimice independente; la adsorbția chimică substanța adsorbită și rețeaua cristalină reprezintă, energetic, un întreg unitar. Adsorbția chimică este însoțită de trecerea electronilor atomului adsorbit spre rețeaua cristalină, pe cînd în cazul adsorbției fizice legătura cu rețeaua cristalină se realizează prin forțele Van der Waals. Din această deosebire principală, dintre adsorbția fizică și chimică, decurg și alte deosebiri: adsorbția chimică se caracterizează prin legătură puternică determinată de o valoare ridicată a energiei de adsorbție, selectivitate mai pronunțată, coeficient termic ridicat ș.a.

Pentru flotație, interesul principal îl reprezintă procesele de adsorbție ce au loc pe cristale heteropolare, în care se încadrează majoritatea mineralelor, procese ce se pot împărți în:

— chemosorbție și reacția chimică eterogenă;
— adsorbție ionică primară;
— adsorbție ionică secundară.

Chemosorbția și reacția chimică eterogenă. Prin chemosorbție se înțelege procesul de acumulare la interfața solid-lichid a ionilor, determinat de raportul dintre produsul de solubilitate a adsorbantului și al compusului ce se formează sub acțiunea substanței adsorbite, raport determinat de regula Paneth-Fajans — Hahn. Combinațiile ce se formează în cadrul chemosorbției din ioni adsorbiți și ioni ai rețelei cristaline sînt germeni ai unei noi faze, ce se formează ca rezultat al reacției chimice eterogene în condițiile realizării concentrației corespunzătoare produsului de solubilitate a noii combinații.

Rezultă deci că chemosorbția este o fază premergătoare necesară în formarea prin reacție chimică eterogenă a unei noi combinații. Trecerea de la chemosorbție la reacție chimică eterogenă nu necesită o schimbare bruscă a condițiilor mediului.

Atunci cînd acțiunea se limitează la stratul monomolecular, adică în condițiile de chemosorbție, dacă suprafața adsorbantului este chimic omogenă, procesul de adsorbție decurge după *relația lui Langmuir*:

$$a = K \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

în care: a este cantitatea de substanță adsorbită;
K — cantitatea de substanță corespunzătoare pentru acoperire monomoleculară;
c — concentrația de echilibru;
b — constanta ce caracterizează viteza de adsorbție.

În condițiile trecerii chemosorbției în reacție chimică eterogenă procesul decurge după *relația lui Freundlich*:

$$\frac{x}{m} = K C^{\frac{1}{n}}$$

în care: x este cantitatea de substanță adsorbită;
m — cantitatea de adsorbant;
C — concentrația de echilibru a substanței ce se adsoarbe;
K și $\frac{1}{n}$ — constante.

Frecvent relaţia lui Freundlich se foloseşte în formă logaritmică

$$\lg T = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

Funcţia adsorbţiei de concentraţie avînd formă liniară permite determinarea grafică a constantelor K şi n.

Ca rezultat al reacţiei chimice eterogene, reactivul formează cu mineralul o fază nouă sub formă de pelicule. Grosimea peliculelor depinde de concentraţia reactivului în soluţie şi de timpul de contact cu mineralul. Formarea peliculelor pe mineral are loc nu numai ca rezultat al reacţiei chimice dintre reactiv şi mineral, ci şi datorită alipirii precipitatelor fin dispersate, rezultate în urma acţiunii reciproce dintre reactivi şi sărurile prezente în tulbureală. Condiţia principală pentru fixarea peliculelor este apropierea parametrilor structurali ai mineralului şi precipitatelor. Tăria legăturii peliculelor cu suprafaţa creşte pe măsură apropierii parametrilor peliculei cu cei ai reţelei cristaline a mineralului.

Adsorbţia ionică primară reprezintă una din formele adsorbţiei fizice [8] şi se poate împărţi în: a) adsorbţia ionilor proprii ai mineralului (ori izomorfi cu aceştia), ceea ce schimbă potenţialul total al suprafeţei; b) adsorbţia altor electroliţi determinată de atracţia electrostatică a ionilor de semn contrar, ceea ce schimbă potenţialul electrocinetic.

Adsorbţia ionică este un proces reversibil şi decurge la concentraţii reduse ale electrolitului în soluţie. Are loc în armătura interioară a stratului dublu electric (la suprafaţa mineralului). La adsorbţia primară de schimb are loc adsorbţia ionilor capabili să formeze combinaţii izomorfe cu unul din ionii reţelei cristaline a mineralului. Prezenţa unor ioni neizomorfi cu reţeaua practic nu influenţează valoarea adsorbţiei de schimb. Adsorbţia primară de schimb se supune relaţiei Langmuir. Un exemplu de adsorbţie primară de schimb îl constituie activarea blendei cu ioni de cupru care sînt izomorfi ionilor de zinc în reţeaua cristalină a mineralului.

La adsorbţia primară de schimb de regulă are loc un schimb neechivalent de cationi sau anioni, datorită capacităţii diferite a ionilor pentru hidratare, polarizării diferite şi surplusului unora faţă de alţii în soluţie.

Adsorbţia excesivă a unor ioni (peste raportul de stoechiometrie) determină semnul şi valoarea sarcinii suprafeţei, numindu-se *adsorbţie determinantă de potenţial.*

Datorită unei puternice respingeri a sarcinilor necompensate, valoarea adsorbţiei determinante de potenţial se limitează la părţi de strat monomolecular, de regulă cîteva procente.

Adsorbţia determinată de potenţial se supune relaţiei:

$$\Gamma = A + B \lg C$$

în care: Γ este cantitatea de substanţă adsorbită;
C — concentraţia de echilibru;
A şi B — constante.

Un exemplu de adsorbţie determinantă de potenţial îl poate constitui adsorbţia ionilor OH pe minerale sulfuri în mediu de var ori hidroxid de sodiu, cînd pe minerale se formează hidroxizi, iar la un exces de alcalii se adsoarbe o cantitate mai mare de ioni OH decît cei corespunzători cationilor de metal, fapt ce conferă suprafeţei o încărcare negativă.

Sarcina negativă a suprafeței poate fi determinată prin măsurarea potențialului de electrod, deoarece relația potențial-ioni OH este:

$$\Delta E = A - B \lg C_{OH^-}$$

Prin urmare schimbarea potențialului de electrod va indica valoarea adsorbției determinante de potențial a ionilor de hidroxid. Concluzie similară rezultă și prin măsurarea potențialului de electrcl al mineralelor sulfurice în mediu de sodă și xantogenat.

Adsorbția ionică secundară reprezintă procesul de schimb al ionilor în stratul de suprafață a lichidului (la interfața lichid-solid) mai exact în armătura exterioară a stratului dublu electric. Posibilitatea adsorbției secundare a unuia ori altuia dintre ioni din soluție este determinată de semnul și încărcarea electrică a suprafeței. După regulile adsorbției secundare se pot adsorbi orice ioni de semn contrar cu suprafața. Valoarea adsorbției secundare de regulă este echivalentă cu valoarea adsorbției determinante de potențial, iar asupra adsorbției secundare a ionului dat au influență puternică prezența altor ioni de același semn, în special cei cu valența mai mare. Rezultă că adsorbția secundară nu este selectivă cum sînt chemosorbția și adsorbția ionică primară.

Adsorbția secundară după mărime, asemănător adsorbției determinante de potențial, reprezintă cîteva procente de monostrat. Ea este caracterizată de viteză mare și reversibilitate.

Dependența mărimii adsorbției secundare de concentrația ionilor determinanți de potențial se exprimă prin aceleași relații ca și adsorbția determinantă de potențial.

2. INFLUENȚA PARTICULARITĂȚILOR GENETICE ȘI STRUCTURALE ALE MINERALELOR ASUPRA FLOTABILITĂȚII LOR

2.1. Neomogenitatea suprafeței mineralelor

O caracteristică specifică a mineralelor legată de geneză, structură și care într-o pondere însemnată determină acțiunea mineralelor cu apa și reactivii de flotație, o reprezintă neomogenitatea suprafeței.

Neomogenitatea rezultă ca urmare a deosebirilor nivelelor de energie liberă superficială a diferitelor fațete ale aceluiași cristal, deosebiri ce determină capacitatea diferită de adsorbție.

Capacitatea de adsorbție a ionilor (atomilor) superficiali de asemenea este diferită în funcție de poziția lor spațială. Astfel pentru un cristal cu rețeaua cristalină cubică (fig. 2.1), atomul ori ionul din poziția *a* (în interiorul cristalului) își consumă toate legăturile sale acționînd cu atomii vecini.

Atomii în poziția *b* posedă o legătură nesaturată, în poziția *c* două legături nesaturate și în poziția *d* trei legături nesaturate, legături capabile să acționeze cu diferite substanțe din soluție.

În corelație cu acestă reprezentare, rezultă că urmare acțiunii cristalelor cu soluțiile reacția începe la centrele superficiale cele mai active și se extinde apoi la cele mai puțin active.

Repartizarea elementelor structurale în rețelele mineralelor nu este similară celei a cristalelor ideale, mineralele diferitelor zăcăminte posedă abateri stoechiometrice a conținutului componentelor principale, ale conținutului de elemente accesorii ce intră în rețeaua cristalină, precum și defecte de structură. Defectele pot fi de diverse tipuri (fig. 2.1):

— gol format prin deplasarea unui atom ori ion din rețeaua ideală;

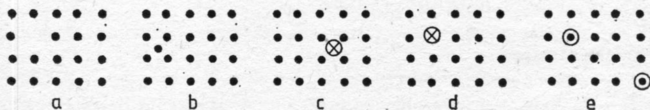


Fig. 2.1. Defecte în rețeaua cristalină:
a — gol; *b* — atom interstițial între noduri; *c* — atom străin între noduri; *d* — atom străin în nod; *e* — ion cu sarcină anormală.

— atom ori ion propriu al rețelei repartizat între nodurile acesteia;

— atom străin repartizat între nodurile rețelei;

— atom străin înlocuitor al atomului propriu în nodul rețelei;

— ion în rețea aflat în poziție spațială normală, dar posedînd sarcină anormală;

Pe sectoare diferite ale cristalelor constatăm abateri stoechiometrice atît a metalelor cît și a metaloizilor.

Ionii de metal dintre noduri și golurile de metaloid sînt defecte electropozitive și constituie locurile cele mai favorabile pentru fixarea chimică a reactivilor anionici pe cînd metaloizii dintre noduri și golurile de metal dintre noduri sînt defecte electronegative, cu efecte contrarii [2].

Defectele electropozitive sînt centre de atracție a electronilor, iar cele electronegative, de respingere a lor.

Multe din proprietățile corpurilor determinate de configurația electronilor (ionicitatea, conductibilitatea electrică, tipul de încărcare electrică, potențialul electrochimic al electronilor, oxidarea, solubilitatea, capacitatea de adsorbție și reactivitatea solidelor etc) sînt puternic influențate de defectele rețelei.

Aceasta permite să se facă afirmația că între defectele de rețea și configurația electronică există o strînsă dependență.

Suprafețele de separare dintre cristalite reprezintă o zonă în care rețeaua cristalină prezintă o deformație, care este cu atît mai importantă cu cît axele cristalelor vecine sînt mai înclinate. Deformația se manifestă prin apariția în zonele de delimitare a cristalitelor a unui număr mare de goluri de rețea și a creșterii energiei de legătură. Datorită numărului mare de goluri cristalele din zona de delimitare capătă o oarecare amorfizare, ceea ce-i conferă o reactivitate chimică sporită față de restul rețelei. În golurile rețelei de la suprafețele de separare pot pătrunde ușor atomi străini [1]. Pentru unele procese de separare sînt interesante defectele de sarcini electrice produse ca un rezultat al interacțiunii dintre defectele geometrice și cele electronice. Cînd un atom interstițial sau un atom străin din nodurile rețelei captează unul sau mai mulți electroni, se formează un centru încărcat negativ (acceptor de electroni) (fig. 2.2,*a*). Pe de altă parte, cînd se îndepărtează un electron dintr-un defect punctiform, se formează un centru donor de electroni (fig. 2.2,*b*). Electronii și golurile de electroni pot interacționa cu vacanțele din rețea, formînd centre colorate, care constau din ansambluri de vacanțe cu electroni sau goluri cvasilibere (fig. 2.2, *c* și *d*).

Defectele influențează puternic capacitatea de preparare a mineralelor. *I.N. Plaxin* și *R.S. Safeev* au arătat primii posibilitatea de a folosi defectele electronice pentru mărirea eficienței flotației și separării triboelectrice.

De aceea s-au propus diferite metode pentru crearea (generarea) artificială a acestor defecte [9] printre care:

— metode mecanice — sfărîmare, măcinare, ciocnire, fricțiune de suprafețe străine;

— metode acustice — cu ultrasunete;

— metode termice — încălzire pînă la temperatura de distrugere parțială a rețelei sau prin încălzire și răcire bruscă;

— metode chimice — prin îndepărtarea sau dizolvarea impurităților sau a defectelor de la suprafața mineralelor, prin tratarea cu substanțe care înlocuiesc atomii din nodurile rețelei de la suprafață sau se fixează în in-

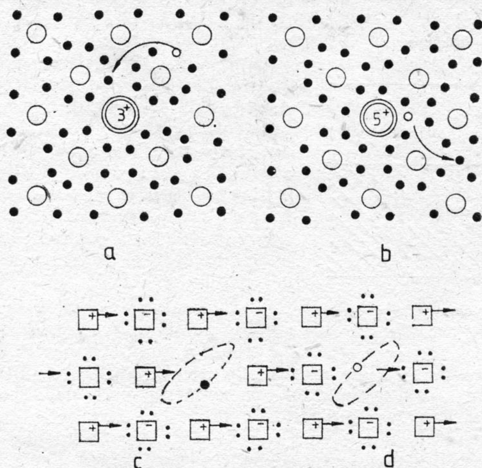


Fig. 2.2. Defectele sarcinilor electrice:
a — centru acceptor; *b* — centru donor; *c* — vacanță negativă; *d* — vacanță pozitivă.

ternodurile acesteia sau prin agenți de oxidare ori de reducere care modifică starea de valență;

— metode radiochimice — care elimină prin bombardare diverși atomi din rețea sau creează, datorită încălzirii locale produse prin acțiunea radiațiilor, „vacanțe" în nodurile rețelei.

Defectele de rețea au influența hotărîtoare asupra însușirilor electrofizice ale mineralelor semiconductoare. Majoritatea mineralelor sînt semiconductoare — aproape toate sulfurile și oxizii, foarte multe combinații din grupa III—IV a sistemului periodic, a căror conductibilitate electrică are valoarea 10^{-3}—10^{-9} Ω/cm, iar în aceste minerale deplasările de electroni au loc relativ ușor.

Deosebirea importantă dintre semiconductori și metale este că semiconductorilor le este caracteristică creșterea conductibilității cu creșterea temperaturii, iar metalele devin mai puțin conductibile prin încălzire; impuritățile introduse în metale scad conductibilitatea, iar în semiconductori o cresc, ceea ce explică acțiunea acestora din urmă cu reactivii de flotație. Metalelor le este caracteristică legătura chimică între atomi, iar semiconductorilor de regulă legătura covalentă între atomii rețelei cristaline.

Deosebirile mai stricte între metale și semiconductori se explică pe baza teoriei cuantice a corpului solid (fig. 2.3).

Conform cu această teorie în semiconductori și dielectrici toate benzile energetice permise pe care se pot afla electronii sînt ocupate.

Aceste nivele în totalitatea lor constituie zona de valență. Dacă semiconductorului i se imprimă energie externă (prin încălzire) parte din electroni se eliberează și trec în zona de conducție.

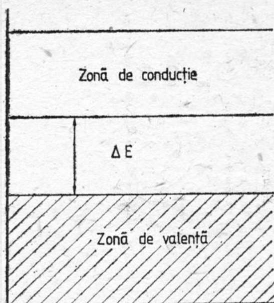


Fig. 2.3. Benzi energetice și zone în semiconductori.

La semiconductori între zona de conducție (în care electronii sînt liberi) și zona de valență (în care toate benzile energetice ale electronilor sînt ocupate) se află zona în care nu sînt benzi energetice permise. Această zonă se numește „zonă interzisă" și este echivalentă cu energia ce trebuie consumată pentru a trece electronul din starea legată în zona de conducție; se exprimă în electron-volți fiind egală cu 0,1—3 eV pentru semiconductori și peste 3—4 eV pentru dielectrici. În metale zona interzisă nu există deoarece electronilor nu le trebuie energie pentru trecerea în zona de conducție.

În semiconductori se deplasează atît electronii atomilor acestuia cît și electronii atomilor impurităților, aceasta deoarece în cazul obișnuit cristalele mineralelor semiconductoare sînt impurificate în mod natural, prin geneza lor, cu elemente accesorii, conform legilor geochimice. Prezența impurităților în cristale face ca în banda interzisă să apară niște nivele adiționale la distanțe variabile față de marginea inferioară a benzii de conducție. Benzile adiționale pot apare nu numai datorită impurităților, ci și din cauza unor defecte de rețea sau chiar a adsorbției unor substanțe străine pe suprafața semiconductorului. În funcție de electronegativitatea impurităților, semiconductorii pot fi de tip acceptor (tip p), sau de tip donor (tip n).

Impuritățile de tip acceptor captează electronii din zona de valență, iar cele donoare cedează electroni. Există și semiconductori care posedă atît nivele donoare, cît și acceptoare.

Impurități pot fi nu numai atomii unei substanțe străine ci și atomii constituenți ai semiconductorului ce intră în rețea peste raportul stoechiometric. Așa de exemplu galena PbS ce conține un exces de sulf de 0,05 procente de atomi este semiconductor de tip n. Galena ca și multe alte sulfuri este semiconductor de tip mixt. Cînd plumbul este în exces stoechiometric atunci este de tip p iar cînd este în exces sulful este de tip n.

Măsurarea forței termoelectromotoare și a conductibilității mineralelor permite determinarea concentrației electronilor și golurilor, a raporturilor acestor concentrații, ce permite să obținem date referitoare la însușirile de adsorbție a mineralelor în raport cu diverși reactivi de flotație [10].

Urmare a studiilor întreprinse pe parcursul anilor s-a concluzionat [1] că fenomenele electronice din interiorul sau suprafața mineralelor influențează flotația, astfel:

— nivelul Fermi afectînd procesele de adsorbție, influențează direct flotația; valoarea nivelului Fermi poate fi modificată folosind reactivi, prin metode fizice (temperatură, iradieri, cîmpuri electrice puternice, modificarea fineței de măcinare etc.).

— modificarea nivelului Fermi antrenează schimbarea esențială a capacității de adsorbție a suprafeței mineralelor, deci a numărului total de molecule care pot fi adsorbite în condiții de echilibru și a raportului dintre diferite tipuri de chemosorbție care se pot produce. O dată cu modificarea proprietăților de adsorbție ale suprafețelor se modifică și flotabilitatea mineralelor;

— între concentrația de electroni liberi (n) sau de goluri (p) și adsorbție există o strînsă legătură. Reactivii anionici vor fi puternic adsorbiți dacă se produce un transfer de electroni de la anion către rețeaua cristalului. Transferul se va produce evident către nodurile cationice ale rețelelor și în locurile în care se găsesc goluri în rețea. Încercările de flotație și măsurătorile parametrilor electrici ai mineralelor au dovedit o strînsă legătură între adsorbția colectorilor, extracție și concentrația purtătorilor de sarcină.

Cu cît concentrația de goluri în masa mineralului a fost mai mare, cu atît s-a constatat o adsorbție mai puternică a colectorilor anionici și o extracție mai mare la flotație. În general, s-a constatat că activitatea de adsorbție a mineralelor poate fi exprimată prin relația de forma:

$$T = f(n/p)$$

Rezultă că flotația poate fo controlată prin ajustarea în mod potrivit a raportului dintre purtătorii de sarcină.

Prezența în tulbureală a ionilor și moleculelor, ce posedă diferite stări energetice ale electronilor de valență, sînt cauza apariției proceselor de oxidoreducere, care tind să reducă energia liberă a sistemului prin recombinarea electronilor după stări de valență mai avantajoase. Adaosul ori reducerea ionilor și moleculelor capabile să schimbe potențialul redox se reflectă asupra energiei potențiale a întregului sistem. Intensitatea reacțiilor chimice va fi determinată de diferența dintre energia potențială a substanțelor reactante.

În reacția de oxido-reducere un rol deosebit revine suprafeței mineralelor, acestea participînd la desfășurarea reacției, electronii liberi și golurile de la suprafața mineralelor influențînd capacitatea de adsorbție a mineralului.

Valoarea potențialului redox este factor hotărîtor ce determină direcția și intensitatea deplasărilor de electroni la limita de separare a fazelor lichidă și solidă.

Modificarea potențialului de oxido-reducere al fazei lichide se poate realiza prin adaos de oxidanți care măresc concentrația substanțelor cu proprietăți acceptoare din faza lichidă, producînd astfel o creștere a concentrației de goluri la suprafața mineralului.

Invers, adaosul de agenți reducători micșorează cantitatea de oxigen sau alți oxidanți dizolvați în apă și prin aceasta favorizează creșterea concentrației de electroni liberi în stratul de suprafață al mineralelor.

Raportul n/p variază în același sens cu W_F (nivelul Fermi).

Scăderea nivelului Fermi și a raportului n/p la adaos de oxidanți face să crească posibilitatea transferului de sarcini în banda de valență, ceea ce are drept consecință formarea unor legături puternice de adsorbție a reactivilor anionici pe rețeaua cristalină a mineralului, așa cum s-a constatat în cazul unor sulfuri.

În cazul sulfurilor, prezența excesului de electroni liberi în mineral împiedică accesul electronului anionului reactivului în mineral și formarea legăturii de adsorbție, iar existența excesului de goluri libere permite formarea unei trainice legături de chemosorbție [11].

Mineralele sulfuri au în rețea atît electroni liberi cît și goluri libere și excesul acestora va influența comportarea în flotație după cum urmează:

a) *mineral cu exces de electroni* (tip n) — *mediu reducător*; acest caz este cel mai nefavorabil pentru adsorbția anionilor xantaților. În practică acest caz are loc la concentrații mărite de sulfură de sodiu sau la alcalinitate ridicată; această situație este favorabilă desorbției colectorului de pe suprafața mineralului;

b) *mineral cu exces de electroni* (tip *n*) — *mediu oxidant*; acest caz este cel mai caracteristic pentru flotația cu xantați a sulfurilor proaspăt dezasociate prin măcinare. Mediul oxidant reduce brusc concentrația electronilor liberi la suprafața mineralului și crește concentrația golurilor ibere, creînd condiții pentru trecerea anionului xantatului în rețeaua mineralului și formarea unei puternice legături de adsorbție; acest caz explică acțiunea activantă a oxigenului asupra flotației sulfurilor. Prezența ionilor de hidroxil, a căror mobilitate este mai mare decît a ionilor de xantogenat, vor reduce potențialul electric al suprafeței respectiv energia liberă la limita de separare a fazelor solidă și lichidă. Aceasta dă posibilitatea ca reglînd *p*H-ul tulburelii să creem condiții optime pentru desfășurarea flotației;

c) *mineral cu exces de goluri* (tip *p*) — *mediu reducător*; multe minerale sulfuri au concentrația ridicată de atomi acceptori (conținut peste limita stoechiometrică a ionilor de sulf, cupru, aluminiu, arsen, bismut ș.a.) Aceste minerale flotează ușor cu xantații în mediu reducător care favorizează deplasarea electronilor către suprafața mineralelor unde se recombină cu golurile reducîndu-le concentrația;

d) *mineral cu exces de goluri* (tip *p*) — *mediu oxidant*; acest caz este nefavorabil pentru flotația sulfurilor cu xantați. Mediul oxidant crează exces de goluri libere la suprafața mineralului, conduce la creșterea în domeniul pozitiv a potențialului electric al mineralelor și la acumularea ionilor hidroxil la suprafața particulelor. Mineralul se va oxida ușor, se formează oxigen — sulf și hidroxizi ai metalelor grele. Anionii de xantogenat se oxidează formînd dixantogenat care fie va adera la suprafață, fie va trece în faza lichidă, fapt ce conduce la pierderi de xantat sub formă de dixantogenat greu solubil.

Asupra flotației mai are influență și *neomogenitatea microreliefului suprafeței mineralelor*. Sectoarele suprafeței mineralelor au relief diferit și energetic, sînt neechivalente.

Geometric, suprafețele reale ale substanțelor minerale prezintă neomogenități marcante.

Microgeometria suprafețelor se referă la toate denivelările sub formă de adîncituri și vîrfuri care determină în mare măsură proprietățile suprafețelor. Aceste denivelări — rugozități — ale suprafețelor apar datorită operațiilor de prelucrare (explozivi, transport, mărunțire etc) și sînt caracteristice în funcție de modul cum s-au format. Prin cercetări, a rezultat că, în procesul de rupere casantă, structura cristalină nu se modifică, astfel că suprafața prezintă forme neregulate în care se poate distinge încă structura reticulară inițială.

În afară de eterogenitatea microgeometrică, suprafețele mineralelor prezintă și una structurală, caracterizată prin apariția unor defecte de rețea în zona superficială, care antrenează modificări importante în configurația electronică.

Mineralele policristaline prezintă simultan o eterogenitate microgeometrică, una cristalină (din cauza orientării diferite a acestora) și alta chimică, datorită prezenței mai multor minerale (în cazul minereurilor polimetalice). Neomogenitatea chimică a cristalelor se poate datora și faptului că la rupere, pe suprafețele nou create, apar grupări de atomi foarte deosebite și atomi liberi diferențiați. Legăturile libere care apar sînt mai numeroase pe muchii și colțuri, față de suprafață. Prin ruperea cristalelor, microdefectele rețelei pot apare la suprafață.

Datorită tensiunilor interne și a eforturilor exterioare, suprafețele sînt brăzdate de numeroase microfisuri, pe suprafața cărora se găsesc atomi sau ioni cu valențe reziduale.

Această complexitate a structurii suprafețelor face ca proprietățile lor fizico-chimice să varieze de la punct la punct. Date experimentale privind adsorbția reactivilor de flotație la suprafața mineralelor, folosind atomi marcați, au confirmat neomogenitatea suprafeței mineralelor și legate de aceasta repartizarea neuniformă pe suprafață a reactivilor adsorbiți (fig. 2.4).



Fig. 2.4. Microfotografia actinolitului tratat cu soluție de $CaCl_2$ (340 mg/l) × 30: petele albe — reactiv.

Acțiunea reactivilor cu mineralele depinde nu numai de structura stratului superficial ci și de repartizarea reciprocă a atomilor și ionilor în rețeaua cristalină, de caracteristica structurii însăși (tabelul 2.1).

Din datele tabelului 2.1 rezultă că unii atomi posedă capacitate ridicată de adsorbție deoarece sînt astfel repartizați la suprafața mineralului încît parte importantă a energiei lor de legătură cu alți atomi rămîne nefolosită (liberă). Datele din tabel se referă la cristalele cu rețea cubică și în conformitate cu ele, foarte activi pentru acționare cu reactivii vor fi atomii (ionii) rețelei, cantonați la limitele fisurilor, la contactul cristalelor etc. Un loc deosebit în caracterizarea activității de adsorbție a mineralului îl ocupă concreșterile cu alte minerale. S-a stabilit că la contactul mineralului de bază cu granula concrescută a altui mineral, atomii (ionii) pot dispune de o capacitate de adsorbție ridicată, explicată de natura mineralului de bază și a celui concrescut.

Tabelul 2.1

Caracteristica energiei de legătură pentru diferiți atomi ai rețelei cristaline cubice

Poziția atomilor	Numărul atomilor vecini	Energia de legătură cu atomii vecini [unități convenționale]
În vîrful unghiurilor interioare	6/25	100/97,7
Pe muchiile unghiurilor interioare	6/23	100/92
La suprafața cristalului	5/17	83,3/70,5
Pe muchiile unghiurilor exterioare	4/11	66,7/49
În vîrful unghiurilor exterioare	3/7	50/33

Notă. 1. Datele numărătorului se referă la distanțe egale parametrului rețelei, datele numitorului la distanțe mai mici cu doi parametri de rețea.

2. Cifrele, ce caracterizează în unități convenționale energia de legătură cu atomii vecini, pot fi considerate orientativ și ca valori ale energiei de activare (unități convenționale) în cazul adsorbției moleculelor reactivului de flotație cu unul ori altul dintre atomii rețelei cristaline a mineralului.

2.2. Substituiri izomorfe în rețeaua cristalină a mineralelor

Substituirile izomorfe în rețelele cristaline ale mineralelor, în procesul de formare a acestora, sînt un fenomen răspîndit, iar urmările acestuia au importanță deosebită în acțiunea mineralelor cu reactivii de flotație. Substanțe izomorfe sînt acelea la care atomii sau ionii se pot înlocui reciproc în rețeaua cristalină, formînd soluții solide.

La analiza chimică generală a mineralelor aproape întotdeauna se găsesc în compoziția lor elemente ce nu intră în formula chimică.

Condiția principală ce asigură substituirile izomorfe ale unor elemente cu altele, este apropierea dintre razele ionice ale acestora.

Exemplu clasic de înlocuire a unui element cu altul, de importanță deosebită în flotația selectivă a minereurilor polimetalice ce îl constituie înlocuirea în rețeaua blendei a ionului de zinc (raza ionică 0,83) cu ionul de cupru (raza ionică 0,80). Foarte frecvent se înlocuiesc ioni (atomi) de aceeași valență, dar se cunosc situații ale așa-zisului izomorfism heterovalent cînd valențele ionilor înlocuiți sînt diferite.

La substituiri izomorfe rețeaua cristalină a mineralului nu se schimbă, dar intrarea în rețea a unor ioni cu valență mai ridicată conduc la creșterea energiei rețelei cristaline, crește duritatea și energia liberă superficială a mineralului, reduc solubilitatea în raport cu cea inițială și în final afectează flotabilitatea mineralului, amplificînd-o ori reducînd-o.

În situația rar întîlnită de înlocuire a ionului de valență mai mare cu ion de valență mai mică, însușirile inițiale ale mineralului se schimbă în sens invers.

Cele mai tipice situații de izomorfism sînt:

— în grupa elementelor monovalente — izomorfism la temperaturi ridicate al potasiului, sodiului, rubidiului și cesiului în mice; caracteristic pentru rețele atomice este izomorfismul aur, argint care au aceeași rază atomică ($r = 1{,}44$ A°) și datorită căreia se înlocuiesc ușor, reciproc formînd cristale mixte;

— în grupa elementelor bivalente — caracteristică este grupa magniului, nichelului, cobaltului și fierului; nichelul și cobaltul intră în rețeaua cu magniu-fier (olivin). Foarte răspîndită este intrarea fierului, cadmiului, indiului în rețeaua blendei, se substituie izomorf sulful și seleniul;

— în grupa elementelor trivalente — la temperaturi ridicate — este răspîndit izomorfismul pentru crom, vanadiu, fier, titan, mangan; exemplu concludent îl constituie titanomagnetitele, ce conțin vanadiu și crom ca impurități izomorfe ale fierului și titanului; un alt exemplu îl constituie izomorfismul molibdenului prin reniu, ambele elemente avînd aceeași rază ionică $r = 0{,}68$ Å;

— în grupa elementelor pentavalente — este tipic izomorfismul dintre tantal și niobiu (ambele elemente au raza ionică $r = 0{,}69$ Å);

— în grupa elementelor hexavalente — se constată prezența molibdenului în mineralele de wolfram (scheelit, wolframit, hubnerit), ca izomorfism al anionilor complecși WO_4 ($r = 3{,}52$ Å) și MoO_4 ($r = 3{,}45$ Å).

Împreună cu soluții solide reale sînt cunoscute și soluții coloidale solide ce au apărut prin întărirea coloizilor lichizi. În această categorie intră piritele aurifere, blende cu incluziuni de galenă. Spre deosebire de soluțiile solide aici impuritățile nu intră în nodurile rețelei cristaline a mineralului de bază ci formează o fază solidă separată.

Studiul compoziţiei elementelor de impurităţi izomorfe în pirite, calcopirite, blende din minereuri sulfuroase compacte precum şi al variaţiilor de blende folosind analiza microspectrală laser şi analize chimice obişnuite, arată că acelaşi tip de mineral din diferite zăcăminte se deosebeşte prin numărul şi conţinutul elementelor impurificatoare.

Datele analizei microspectrale laser a piritelor şi calcopiritelor din diferite minereuri arată că ele se deosebesc prin raportul impurităţilor izomorfe principale — cobalt şi nichel, precum şi a conţinutului de cupru, argint, mangan ş.a. Blendele din diferite minereuri de cupru-zinc se deosebesc în principal prin conţinutul impurităţilor de fier, cupru, cadmiu. Studiul proprietăţilor varietăţilor de blende pure — susceptibilitate magnetică, microduritate, refracţie, densitate ş.a. arată dependenţa acestora de prezenţa unora ori altora dintre impurităţi şi în final de condiţiile de formare a acestora. Studiul microdurităţii varietăţilor de blendă, neomogenităţii lor şi succesiunii dezasocierii granulelor în operaţia de măcinare a permis elaborarea şi aplicarea de scheme tehnologice cu separarea fracţiilor finale după fiecare stadiu de măcinare, evitînd astfel supramăcinarea şi crescînd extracţiile de metal la flotaţie.

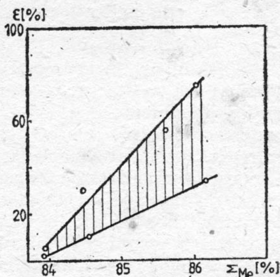


Fig.2.5. Reducerea relativă a extracţiei la flotaţia eşantioanelor de galenă provenite din diverse zăcăminte, în funcţie de suma metalelor din mineral.

Concentratele de cupru produse din minereul complex de la New Brunswich conţin plumb de ordinul a 5%, mare parte însă sub formă de granule libere de galenă. Prin analize cu raze X s-a constatat că galena antrenată în concentratul de cupru avea un conţinut mai mare de cupru în reţea decît galena obişnuită. De aici s-a tras concluzia că galena care conţine mai mult cupru se flotează cu calcopirita ca urmare a conductibilităţii de tip p [12], iar cuprul din reţeaua galenei măreşte flotabilitatea acesteia în condiţii standard cu un colector de tip anionic.

Aceeaşi acţiune asupra flotaţiei galenei o au şi alte impurităţi acceptoare cum sînt argintul, oxigenul, Galena impurificată cu bismut este flotată mai slab decît mineralul pur.

Luînd în considerare reciprocitatea dintre geneza mineralului, compoziţia chimică şi însuşirile electrofizice, s-a demonstrat influenţa conţinutului de impurităţi asupra depresării galenei cu sulfură de sodiu (fig.2.5).

Astfel, urmare comparării valorii relative a depresării eşantioanelor de galenă în funcţie de conţinutul în acestea a sumei de metale (Pb, Cu, Zn, Fe) la acelaşi consum de sulfură de sodiu (50 g/t), la flotaţie s-a constatat că la creşterea sumei metalelor în eşantioane gradul de depresare creşte.

Probabil în acest caz are loc acelaşi fenomen ca şi în situaţia flotaţiei în mediu reducător a eşantioanelor de pirită cu însuşiri electrofizice diferite, deoarece eşantioanele de galenă cu conţinut mărit de metale vor poseda şi concentraţie mai ridicată de electroni liberi [13].

2.3. Influența prezenței comune a mineralelor în minereu asupra acțiunii cu apa și oxigenul și asupra flotației lor

Schimbări în compoziția și structura mineralelor au loc datorită acționării lor cu apa și oxigenul. Caracteristica schimbărilor superficiale ori mai profunde poate diferi în funcție de natura mineralelor ce se află în contact reciproc.

Sulfurile datorită neomogenității suprafețelor posedă o puternică activitate chimică față de oxigen și viteza de oxidare ori dizolvare a lor într-o proporție însemnată este mai mare dacă se oxidează în comun, aflîndu-se în contact. S-a stabilit că în procesul de oxidare ori în acțiunea sulfurilor cu reactivii un rol activ îl au curenții electrici ce apar în locul de contact al mineralelor ce posedă potențiale diferite. Diferența de potențial a mineralelor, aflate în contact, accelerează oxidarea și dizolvarea unuia dintre minerale. Mineralul cu potențial mai ridicat se va oxida mai încet, atunci cînd nu este în contact cu alt mineral. Rezultatul măsurării potențialului diferitelor sulfuri („șirul Gottschalk-Buchler") arată că cel mai ridicat potențial îl posedă marcasita (tabelul 2.2). Aceasta înseamnă că oricare sulfură aflată în contact cu marcasita se va oxida mai repede decît în contact cu altă sulfură.

Schema transformării sulfurilor în forma generală este următoarea. În primul stadiu sulfurile sînt supuse acțiunii oxigenului și apei, urmare căreia au loc transformări profunde și de structură ale sulfurilor inițiale și se formează spre exemplu la oxidarea piritei și sulfurilor cuprifere, acid sulfuric, $Fe_2(SO_4)_3$ și $CuSO_4$, care la rîndul lor acționează puternic asupra sulfurilor.

Acțiunea acidului sulfuric asupra sulfurilor conduce la formarea sulfaților după reacția:



$$MeS + SO_4^{2-} = MeSO_4 + S^{2-}$$

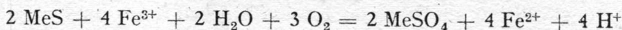
Tabelul 2.2

Potențialul mineralelor după Gottschalk-Buchler

Mineral	Potențial
Marcasit	+0,37
Argentit	+0,27
Calcopirită	+0,18 la +0,20
Covelină	+0,20
Pirită	+0,18
Bornit	+0,17
Galenă	+0,15
Calcozină	+0,14
Antimonit	+0,17–0,0
Electrod din sîrmă de cupru pur	0,0
Blendă	−0,2 la −0,40

Notă. Determinări în apă distilată; electrod de comparare cuprul.

iar ionii de Fe^{3+} acţionează asupra sulfurilor după reacţia:



$$2\,MeS + 4\,Fe^{3+} + 2\,H_2O + 3\,O_2 = 2\,MeSO_4 + 4\,Fe^{2+} + 4\,H^+$$

în care Me este metal bivalent.

Specific pentru acţiunea $Fe_2(SO_4)_3$ este faptul că transformarea sulfurilor în sulfaţi este însoţită de formarea acidului sulfuric care la rîndul lui acţionează asupra sulfurilor. Cel mai puternic $Fe_2(SO_4)_3$ acţionează asupra calcozinei, bornitului, moderat asupra marcasitei, piritei şi slab asupra covelinei, blendei, calcopiritei.

Acţiunea $CuSO_4$ asupra sulfurilor decurge după reacţia:



$$MeS + Cu^{2+} = Me^{2+} + CuS$$

Reacţia este totală numai în lipsa oxigenului şi apare de obicei sub nivelul apelor freatice. Această reacţie are importanţă deosebită pentru acţiunea ulterioară a mineralelor sulfurice cu reactivii de flotaţie, deoarece $CuSO_4$ modifică esenţial însuşirile de flotaţie a mineralelor. Ordinea de acţionare a mineralelor cu sulfatul de cupru este: galenă, pirotină, blenda, calcopirită, bornit.

Pirita şi covelina acţionează slab, iar calcozina nu acţionează cu $CuSO_4$.

Prezenţa comună în minereuri a mineralelor utile şi sterile face ca flotabilitatea individuală a mineralelor să fie afectată reciproc.

În cazul pirotinei, cea cu structura hexagonală are o flotabilitate ridicată, iar cea cu structură monoclinică flotează prost. Mineralele de gangă (talc, carbonaţi, actinolit, hidroclorit) afectează negativ flotaţia pirotinei. Influenţa talcului se manifestă prin flotabilitatea lui mai ridicată decît a sulfurilor şi, drept urmare, se acumulează în concentrat, reducîndu-i calitatea. Carbonaţii, actinolitul şi hidrocloritul depresează flotaţia pirotinei, în primul rînd a celei cu structură monoclinică.

Pirita se comportă diferit în funcţie de caracterul mineralelor de gangă. Flotabilitatea ei este redusă în cazul rocilor alcaline şi se depresează uşor în circuitele de flotaţie a galenei, blendei.

În roci acide pirita este activă, flotează împreună cu galena şi se depresează greu cu var ori cianură [14].

Mineralele sulfurice (blenda, pirita) sînt activate de calcopirită, iar mecanismul activării decurge în trei etape: transferul ionilor de Cu în soluţie stimulat de oxidarea calcopiritei, difuzia ionilor de Cu monovalent din soluţie către suprafaţa mineralului şi fixarea cuprului pe aceasta, urmată de formarea covelinei. Gradul de activare a blendei este în funcţie de dozajul sulfatului de zinc, permanganatului de potasiu, saturarea cu oxigen şi potenţialul redox al mediului.

Pentru sistemul calcopirită — pirită în prezenţa xantaţilor se constată sorbţia selectivă a colectorului la suprafaţa mineralului. În prezenţa varului, colectorul se desoarbe mai intens de pe pirită [15].

Indicatorii obţinuţi la flotarea selectivă depind într-o pondere însemnată de raportul dintre conţinutul mineralelor supuse preparării.

S-a stabilit raportul cantitativ dintre extracţia plumbului în funcţie de conţinutul (a) de zinc în minereu şi s-a introdus noţiunea „modul Zn" care prin el reprezintă valoarea cu care se reduce extracţia de plumb ca rezultat al asocierii galenei cu blenda, şi va fi mai mare cu cît este mai mare raportul a_{Zn}/a_{Pb}. În cazul unui regim tehnologic stabil, modulul are

o valoare constantă (5,6 pentru minereu Tekeli; 2,9 pentru minereu Berezovsk etc) și reflectă selectivitatea procesului, gradul de dezasociere a mineralelor, eficiența regimului de reactivi. Pentru minereuri cu compoziție diferită, s-a folosit indicator complex — raportul dintre suma conținutului componenților de gangă ($CaO + MaO + SiO_2$) și fierul din minereu numit „modul după pirită".

Ținînd seama de conținutul de plumb în minereu s-a constatat creșterea extracției galenei pe măsura reducerii gradului de piritizare a minereului [16].

Feldspații din roci ce au fost supuși dezagregării necesită consum ridicat de colector pentru flotație. Acest consum este urmarea faptului că în procesul de dezagregare a avut loc solubilizarea parțială a componenților rețelei cristaline și formarea la suprafață a unei pelicule de sericit și caolină. Pentru reducerea consumului de colector este necesară condiționarea (atriția) mecanică urmată de înlăturarea șlamurilor.

3. MINERALIZAREA BULELOR DE AER

3.1. Termodinamica adeziunii particulei minerale la bula de aer

Actul elementar de flotație se încheie prin formarea complexului bula de aer — particulă de mineral.

Posibilitatea formării complexului bulă — mineral, viteza de formare, durata existenței, depind de mulți factori printre care caracterul acțiunii reactivilor cu suprafața mineralului, udabilitatea mineralului, starea învelișului de apă cu care sînt înconjurate particulele.

Finalizarea actului elementar mai este determinată de condițiile de ciocnire a particulelor minerale de bulele de aer din tulbureală, de saturarea tulburelii cu aer, dimensiunea particulelor, supuse flotației și a bulelor de aer, densitatea tulburelii ș.a.

Fenomenul de aderare instantanee a particulelor minerale la bula de aer este determinat de tendința către minimum a energiei libere superficiale a bulelor de aer și a particulelor minerale.

Particula minerală și bula de aer suspendate în apă, luate separat, posedă o suprafață mai mare și prin urmare energie superficială mai mare, comparativ cu energia rezultată după aderarea particulei la bula de aer. Astfel, la baza aderării stă al doilea principiu al termodinamicii conform căruia într-un sistem izolat instantaneu decurg acele procese care sînt însoțite de reducerea energiei libere [6].

Pentru lămurirea fenomenului de aderare a particulelor la bula de aer s-au propus două mecanicme: capilar și molecular [17].

Esența mecanismului capilar constă în faptul că prin apropierea particulei minerale de bula de aer, la atingerea unei grosimi determinate a peliculei de apă, datorită instabilității energetice a acesteia are loc atracția reciprocă dintre bulă și particulă.

Considerăm că înainte de aderare, bula de aer are suprafața S_0, rezerva de energie superficială $\sigma_{l,a}\ S_0$, iar particula minerală are tensiunea superficială $\sigma_{m,l}$. După aderare, suprafața bulei la interfața lichid-aer s-a schimbat devenind S_1, aderarea particulei la bula de aer a avut loc pe suprafața S_2 denumită suprafața de separare solid-aer.

Energia liberă superficială înainte de aderare este $\sigma_{l,a}\ S_0 + \sigma_{m,l}\ S_2$, iar după aderare $\sigma_{l,a}\ S_1 + \sigma_{m,a}\ S_2$.

Aderarea este posibilă dacă:

$$\sigma_{l,a}\ S_1 + \sigma_{m,a}\ S_2 < \sigma_{l,a}\ S_0 + \sigma_{m,l}\ S_2$$

Energia de aderare a bulei și particulei exprimată prin cea necesară pentru desfacerea lor rezultă că diferență:

$$A = (\sigma_{l,a} S_0 + \sigma_{m,l} S_2) - (\sigma_{l,a} S_1 + \sigma_{m,a} S_2) =$$
$$= \sigma_{l,a} (S_0 - S_1) + S_2(\sigma_{m,l} - \sigma_{m,a})$$

Deoarece $\sigma_{m,l} - \sigma_{m,a} = \sigma_{l,a} \cos \Theta$

$$A = \sigma_{l,a} [(S_0 - S_1) - S_2 \cos \Theta]$$

Energia de aderare considerată pe unitate de suprafață va fi:

$$W = \frac{A}{S_2} = \sigma_{l,a} \left[\left(\frac{S_0 - S_1}{S_2}\right) - \cos \Theta\right]$$

Avînd în vedere că de regulă bula de aer este mai mare decît particula minerală, se poate considera $S_0 - S_1 \cong S_2$ și atunci energia de aderare va fi:

$$W = \sigma_{l,a} (1 - \cos \Theta)$$

Dacă $\Theta = 0$, $\cos\Theta = 1$, atunci $W = 0$, adică atunci aderarea nu are loc deoarece în acest caz forțele de adeziune a apei la suprafața solidă sînt mai mari decît forțele de coeziune a apei și suprafața va fi total umectată de apă. În realitate $S_0 - S_1 \neq S_2$ și energia de aderare după relația de mai sus este inexactă. La unghiuri $\Theta > 100°$ se poate folosi formula:

$$W = \frac{\sigma_{la}}{2} (1 - \cos \Theta)$$

Rezultă că reducerea energiei superficiale a sistemului este mai mare cînd unghiul de contact este mai mare (adică cu cît este mai hidrofobă suprafața mineralului) și probabilitatea aderării mineralului la bula de aer de asemenea este mai mare.

Cu toată relația care există între aderare și valoarea unghiului de contact, aceasta nu se poate absolutiza deoarece asupra aderării în cazul flotației mai au influență mulți alți factori.

Așa, spre exemplu, casiteritul nu flotează cu alchilsulfați la concentrațiile acestora care asigură formarea unui unghi de contact cu energia de aderare sub 20 erg/cm^2, pe cînd pirita flotează în aceste condiții deși energia lui de aderare este de 6 erg/cm^2.

Dar pentru fiecare mineral între flotație și energia de aderare pînă la anumite valori ale acesteia există relația: cu creșterea unghiului de contact, crește energia de aderare și extracția mineralului la flotație.

Determinările unghiului de contact se folosesc în studiul influenței reactivilor și altor factori asupra schimbării hidrofobității ori hidrofilității suprafeței minerale, în condițiile flotației ori în operațiile de pregătire. La determinarea capacității de colectare a reactivilor prin această metodă trebuie luat în considerare numai sectorul inițial al curbei, ce exprimă dependența unghiului de contact de concentrație, după care are loc apoi creșterea unghiului Θ pe măsura creșterii concentrației reactivului.

Solubilitatea gazelor în apă descrește pe măsura scăderii presiunii. De aceea, la reducerea presiunii din apa ce conține gaze cantitativ apropiate de saturare, se vor degaja bule mărunte de gaze.

Bulele posedă energie liberă superficială și pentru formarea lor se consumă energia W_1.

$$W_1 = W_a + W_b + W_c$$

unde: W_a este energia de formare a noii limite de separare a fazelor;
W_b — energia de formare a cavității (de rupere a continuității apei);
W_c — energie pentru umplerea cavității cu abur (necesară pentru evaporarea apei).

$$W_a = 4\pi R^2 \sigma_{l,a}; \qquad W_b = \frac{4}{3}\pi R^3 p; \qquad W_c = -\frac{4}{3}\pi R^3 p_a$$

unde: R este raza bulei;
p — presiunea în bulă;
p_a — tensiunea aburilor lichidului.

Deci:

$$W_1 = 4\pi R^2 \left[\sigma_{l,a} - \frac{R}{3} (p_a - p) \right]$$

Dacă bula nu apare în volumul de apă (fiind din toate părțile înconjurată de ea) ci la suprafața solidă, atunci se consumă energia:

$$W_2 = S_2 \sigma_{l,a} + S_1 \sigma_{l,a} - S_1 \sigma_{s,l} + W_b + W_c$$

unde: S_1 este aria suprafeței de aderare;
S_2 — aria suprafeței bulei (orientativ avînd forma segmentului de sferă).

Nesocotind valorile W_b și W_c (deoarece W_1 este determinat în principal de valoarea W_a) și efectuînd un șir de transformări obținem:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1 + \mathrm{tg}^2 \frac{\Theta}{2}}{\sqrt[3]{3\,\mathrm{tg}^2 \frac{\Theta}{2} + 1}}$$

Valoarea raportului $W_1/W_2 > 1$, prin urmare formarea bulei la suprafața solidă necesită un consum mai mic de energie, decît cel necesar pentru apariția bulei în volumul apei.

Cu cît este mai mare Θ, cu atît îi este mai ușor bulei de aer să apară pe suprafața dată.

Cu alte cuvinte cu cît este mai hidrofobă particula minerală, cu atît este mai probabilă formarea pe ea a bulelor degajate din soluție [18].

Pe lîngă cele două procedee de formare a agregatelor mineral-bulă, la flotație are loc și al treilea procedeu, combinat, descoperit și cercetat de *V.I. Klassen* și la care pe particula minerală la început apare o bulă măruntă prin degajarea ei din soluție. La această bulă aderă o bulă mai mare, ce posedă o suficientă forță de ridicare pentru a putea antrena granula în spumă. Bula mare se contopește cu cea măruntă și numai apoi va adera la granulă.

Bula măruntă parcă ar activa suprafaţa mineralului, îmbunătăţind aderarea ei la alte bule. Prin acest mecanism de „contopire" în actul de aderare a granulei la bulă, reducerea energiei libere a sistemului este mai mare, decît atunci cînd aderarea are loc prin ciocnire.

3.2. Cinetica formării complexului mineral — bulă de aer

Analiza cineticii formării complexului mineral — bulă de aer spre deosebire de analiza termodinamică are loc cu luarea în considerare a schimbărilor petrecute în timp.

După *A.N. Frumkin*, cunoaşterea energiei superficiale la limita de separare a celor trei faze este insuficientă pentru lămurirea mecanismului de aderare a particulei minerale la bula de aer [17]. El a arătat că limita de separare solid-aer, în mediu de apă, nu este urcată şi că la apropierea bulei de aer şi a mineralului pelicula de apă dintre ele se subţiază pînă la grosimea de cîteva molecule (fig. 3.1).

Cînd pelicula de apă ajunge la o oarecare grosime, datorită instabilităţii energetice a ei, are loc atracţia dintre mineral şi bula de aer.

Variaţia energiei libere superficiale în funcţie de grosimea peliculei de apă x se prezintă în figura 3.2.

La apropierea particulei minerale şi bulei de aer la distanţa $< x_1$ (sub 0,1 microni), are loc o creştere a energiei libere. De aici rezultă că reducerea spontană a grosimii peliculei în diapazonul de la x_1 la x_2 nu poate avea loc deoarece procesele spontane decurg numai dacă sînt însoţite de reducerea energiei libere.

Rezultă că există o oarecare barieră energetică care împiedică aderarea spontană dintre particulă şi bula de aer. Această barieră în condiţiile reale ale tulburelii de flotaţie este învinsă datorită energiei cinetice a particulelor şi datorită curenţilor turbionari.

Apropierea în continuare a particulei şi bulei de la x_2 la x_3 are loc spontan, deoarece se reduce energia superficială. Această apropiere se termină prin ruperea peliculei de apă şi aderarea particulei minerale la bula de aer sub acţiunea forţelor moleculare.

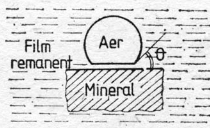


Fig. 3.1. Schema ruperii peliculei de apă dintre mineral şi bula de aer.

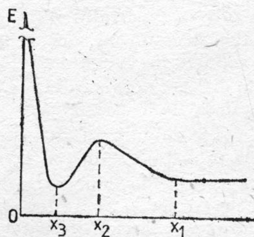


Fig. 3.2. Relaţia dintre energia liberă superficială şi grosimea peliculei de apă.

Ruperea peliculei începe la grosimea ei între 100 și 1 micron, iar între suprafața mineralului și a bulei de aer se formează o suprafață de contact, acoperită cu o peliculă remanentă de apă cu energie de la x_3 la 0.

Între grosimea peliculei remanente de apă și hidrofobitatea particulelor minerale există o relație determinată. Cu cît este mai mare hidrofobitatea particulei, cu atît este mai subțire pelicula remanentă de apă și cu atît mai bruscă trecerea curbei de la x_2 la x_3.

Tăria de aderare (fixare) a particulei la bula de aer în punctul x_3 este determinată de faptul că ruperea ei este însoțită de creșterea energiei libere superficiale și așa cum s-a arătat mai sus un asemenea proces spontan nu poate avea loc. Desprinderea particulei aderate la bula de aer mai este împiedicată și de creșterea unghiului de contact datorită histerezisului de udare.

Cinetica distrugerii filmului de apă, ce desparte bula și granula minerală, determină cinetica contopirii lor la ciocnire.

Granula și bula trebuie să se ciocnească în tulbureală cu oarecare forță, necesară învingerii rezistenței filmului de apă. Timpul lor de contact trebuie să fie suficient ca apa să apuce a fi înlăturată din spațiul dintre suprafața granulei și bula de aer. Forța de ciocnire și timpul de contact sînt cu atît mai mici cu cît este mai hidrofobă suprafața particulei minerale.

Influența reactivilor ce schimbă hidratarea suprafeței mineralelor asupra timpului de contact, necesar pentru aderare, rezultă determinînd timpul de contact al bulei cu particula minerală. Reactivii colectori vor reduce timpul, iar depresanții îl vor crește.

Are influență și forma particulei. Dacă particula se va ciocni cu bula, cu vîrful ascuțit, atunci condițiile ruperii filmului de apă și de înlăturare a apei din interstițiu sînt mai bune. Dimpotrivă la ciocnirea cu fațeta plană înlăturarea apei este îngreunată și aderarea mineralului la bulă se înrăutățește.

Ciocnirea particulei cu bula poate fi însoțită de o ulterioară alunecare a ei pe suprafața bulei, în timpul căreia de asemenea are loc ruperea peliculei de apă.

Acesta este mecanismul individual al alipirii particulei minerale. În tulbureala din mașina de flotație are loc un număr infinit de ciocniri și procesul de aderare a bulelor are un caracter statistic. Numai parte din aceste ciocniri se încheie prin alipirea bulelor la particule. În multe cazuri, pelicula de apă nu poate fi ruptă și alipirea nu are loc.

Prin urmare, la flotație prin schimbarea parametrilor fizici și fizicochimici se crează condiții ce asigură probabilitate mărită de alipire a bulelor către unele minerale și mai redusă către altele.

De regulă nu se poate realiza o diferențiere bruscă în hidratarea suprafeței tuturor mineralelor, este imposibil de asigurat condițiile cele mai bune ca toate mineralele ce dorim să le flotăm să treacă în spumă. De aceea, la flotație practic niciodată nu se realizează extracție 100%, în concentrate de puritate ridicată, și parte din minerale pregătite pentru flotație nu trec în spumă. În spumă mai trec parțial și mineralele de gangă.

Sarcina principală la flotație este de a crea condiții ce să asigure o separare cît mai deplină a mineralelor.

Agregate mineral-bulă se formează nu numai la ciocnirea particulelor cu bulele, ci și ca rezultat al degajării bulelor din soluție.

Cinetica degajării bulei este prezentată în figura 3.3.

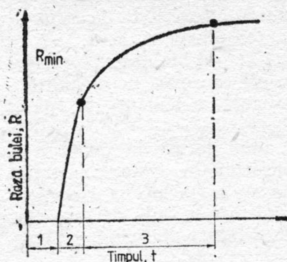


Fig. 3.3. Mecanismul apariției și creșterii bulelor la degajarea gazelor din soluție.

După reducerea presiunii și apariției, ca urmare a reducerii, a suprasaturării soluției cu gaze, în apa din tulbureală pe parcursul intervalului de timp *1* bulele nu se formează. În acest timp, moleculele gazelor se deplasează către sectoarele în care lor le este mai ușor să se contopească, să rupă legăturile dintre moleculele apei și să formeze bula. Cînd în asemenea sectoare se acumulează o cantitate suficientă de molecule de gaze, acestea sub acțiunea forțelor Van der Waals (moleculare) în intervalul de timp *2* se contopesc și formează germenele bulei cu raza R_{min}. Acest proces decurge foarte repede: timpul caracteristic pentru intervalul *2* este de cca 10^{-12}s.

De fapt bula se formează momentan.

Pentru ca germenele de bulă să fie stabil, raza lui trebuie să fie destul de mare.

Presiunea capilară în bulă P este funcție de raza R și tensiunea superficială $\sigma_{l,a}$.

$$P = \frac{2\ \sigma_{l,a}}{R}$$

Dacă raza R va fi prea mică, atunci presiunea P crește într-atît încît gazele bulei (în concordanță cu legea lui Henri) se vor dizolva din nou. Condiția existenței stabile a germenelui bulei constă în aceea că presiunea gazului din interiorul bulei să nu depășească presiunea externă a gazului în condițiile de suprasaturare a soluției [18].

Dacă notăm cu p presiunea gazului la care a avut loc saturarea, cu p_1 presiunea externă a gazului asupra soluției după reducerea presiunii, atunci din condițiile de nedizolvare a bulei, presiunea gazului în interiorul ei, ce se compune din cea externă p_1 și capilară P, trebuie să fie egală cu p.

De aici

$$p_1 + \frac{2\ \sigma_{l,a}}{R_{min}} = p \quad \text{și} \quad R_{min} = \frac{2\ \sigma_{l,a}}{p - p_1};$$

$$R_{min} \approx \frac{2\ \sigma_{l,a}}{p - p_1} \approx \frac{2\ \sigma_{l,a}}{K(C - C_1)}$$

unde: K este constanta în *ecuația lui Henri*;

$C - C_1$ — diferența dintre concentrația finală și inițială a gazelor în soluție, sau valoarea de saturare a soluției de gaze în apă;

$p - p_1$ — reducerea presiunii (cu condiția saturării inițiale cu gaze a soluției).

Ulterior pe parcursul timpului caracteristic intervalului *3*, bula crește pe seama difuziei în ea a gazelor dizolvate.

La $\Theta > 0°$, bulei apărute îi va fi ușor să miște moleculele apei de pe suprafața solidă, decît să le desprindă. Cu cît este mai puțin hidratată suprafața mineralului, cu atît mai ușor este să apară bulă pe ea. Similar

aderării particulelor la bulă, prin ciocnire, degajarea bulelor din soluție și aderarea la mineral are caracter statistic, rezultatele flotației cu aceste bule fiind determinate de probabilitatea apariției lor pe particulele minerale date. Această probabilitate crește cu creșterea hidrofobității suprafeței particulelor și a suprasaturării soluției cu gaze în apă.

Frecvent bulele degajate din soluție au dimensiuni foarte mici și nu sînt capabile să ridice particulele în spumă. Totuși și aceste bule favorizează viteza de flotare, ușurînd aderarea la particulele minerale a bulelor mai mari, ce posedă o suficientă forță de ridicare.

3.3. Adeziunea particulelor minerale la bula de aer, formele agregatelor particulelor de mineral și bulelor de aer

În condițiile reale ale tulburelii de flotație apar forțe care tind să desprindă particula minerală fixată pe bula de aer (forțele de frecare, forța de greutate a particulei, forțele de inerție).

Valoarea cea mai mare o prezintă forțele de inerție [18]. Bulele mineralizate se mișcă după traiectorii arcuite cu viteze variabile. Forțele de inerție ce sînt proporționale cu masa particulelor vor tinde să le desprindă de pe bula de aer. În aceiași direcție acționează și forțele ce apar, ca urmare a ciocnirii reciproce a bulelor, cu organele de mașini precum și forțele de frecare a bulelor cu tulbureala sau de celelalte bule.

Lucru mecanic al accelerației gravitației A, la o viteză uniformă de plutire a bulelor, se determină după relația:

$$A = \frac{a^5 \rho_1 g}{8 R}$$

în care: a — diametrul suprafeței de contact;
ρ_1 — densitatea mineralului în apă;
R — raza bulei;
g — accelerația gravitației.

Din formulă rezultă că forțele de desprindere vor fi mai mari cu creșterea densității și dimensiunilor particulei (în celelalte condiții constante). La apariția forțelor de inerție posibilitatea desprinderii crește.

Pentru a contracara acțiunea acestor forțe și să nu se desprindă de bula de aer, particula minerală trebuie să se fixeze destul de puternic.

Forța de aderare F_a cu care bula de aer este reținută de suprafața mineralului (fig. 3.4) acționează pe perimetrul suprafeței de contact.

Forța de aderare F_a va fi egală cu produsul dintre valoarea acestui perimetru πd și componenta verticală a tensiunii superficiale $\sigma_{l,a} \sin \Theta$ care atrage suprafața mineralului către bula de aer.

$$F_a = \pi d \sigma_{l,a} \sin \Theta$$

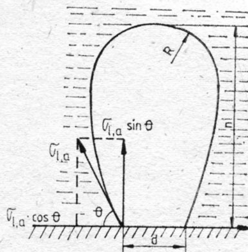


Fig. 3.4. Schema aderării bulei de aer la suprafața mineralului.

unde: d este diametrul suprafeței de contact mineral-bulă;
$\sigma_{l,a}$ — tensiunea superficială la interfața lichid-aer;
Θ — unghiul de contact.

Unghiul de contact, corespunzător echilibrului termodinamic al sistemului, caracterizează toate situațiile de variație a umectării mineralelor și prin urmare diferitele condiții de desfășurare a flotației selective.

În aceste condiții este interesant de cunoscut prezența și schimbarea peliculei de apă dintre bulă și suprafața solidă omogenă în diferite situații ale suprafeței. În condiții reale ale flotației selective separarea mineralelor are loc la diferențe ale tensiunii superficiale de 10^{-11} j/m^2, adică diferența dintre umectare și neumectare este infimă. Experimental dimensiunea peliculei se apreciază indirect prin măsurarea conductibilității electrice a soluției.

S-a stabilit că în actul elementar de flotație la suprafața hidrofobă sub bula de aer nu s-a găsit pelicula de apă și urmare puternicei asocieri a apei datorită acțiunii intermoleculare la suprafața hidrofobă pelicula de apă se rupe în părți izolate. La apropierea bulei de aer se rupe faza apoasă și se formează perimetrul de umectare [19].

Forța hidrostatică de ridicare a bulei de către lichid, respectiv forța de rupere după legea lui Archimede este:

$$F_{rup} = V g \rho$$

în care: V este volumul bulei;
g — accelerația gravitației;
ρ — densitatea lichidului.

De reținut că presiunea din interiorul bulei este mai mare decît presiunea hidrostatică a lichidului înconjurător, diferența fiind:

$$\frac{2\sigma_{l,a}}{R} - hg\rho$$

unde: h este înălțimea bulei (cînd presiunea aerului în toate sectoarele bulei este similară, iar presiunea apei la baza bulei crește comparativ cu presiunea la vîrf cu valoarea presiunii hidrostatice $hg\rho$).

Această diferență de presiune din interiorul și din afara bulei conduce la apariția unei forțe suplimentare de rupere egală cu produsul dintre suprafața de contact $\frac{\pi d^2}{4}$ și presiunea suplimentară $\frac{2\,\sigma_{l,a}}{R} - gh\rho$.

Condiția de echilibru a sistemului mineral — bulă de aer în ipoteza capilară de aderare este

$$F_a = F_{rup},$$

adică $\pi d\, \sigma_{l,a} \sin\Theta = V g\rho + \frac{\pi d^2}{4}\left(\frac{2\,\sigma_{,la}}{R} - h\, g\, \rho\right)$

Dacă am crește raza bulei păstrînd valorile Θ și $\sigma_{l,a}$, atunci $\pi d\sigma_{l,a}\sin\Theta$ ar crește liniar și $V\rho g$ ar înregistra o creștere de ordinul trei; de aceea există o valoare critică a diametrului bulei, valoare peste care echilibrul este deranjat și bula se desprinde.

Dacă analizăm cinetica desprinderii bulei de particulă vom constata că desprinderea începe prin reducerea suprafeței de aderare. În acest sta-

diu, apa înlătură aerul de pe suprafaţa de contact. Cu cît va fi mai hidrofobă suprafaţa, cu atît acest proces decurge mai greu şi cu atît este mai puţin probabilă desprinderea bulei de suprafaţa solidă.

Pentru determinarea relaţiei dintre greutatea particulei şi hidrofobitatea ei se foloseşte relaţia:

$$G = 2\pi r \sigma_{l,a}\left(\sin\Theta - \frac{r}{R}\right)$$

în care: G este greutatea particulei minerale;
r — raza bulei de aer (conturul aderării);
R — raza curburii în punctul de înălţime a bulei de aer.

Rezultă că

$$\sin\Theta = \frac{G}{2\pi r \sigma_{l,a}} + \frac{r}{R}$$

Deci cu cît este mai mare greutatea particulei minerale ce trebuie flotată, cu atît mai mare trebuie să fie unghiul de contact necesar pentru aderarea particulei la bula de aer.

Aderarea mineralelor la bulele de aer este înlesnită de aerul degajat din tulbureală. Prin amestecarea energică a tulburelii, aşa cum se produce în maşinile de flotaţie, se separă din soluţie bule de aer foarte mici (microbule), care aderă la suprafaţa particulelor minerale hidrofobe. Aceste microbule uşurează aderarea bulelor mari la particulele respective, prin coalescenţa care se produce între bulele mari şi microbulele fixate mai înainte la suprafaţa particulei.

După ipoteza moleculară a mecanismului de aderare se consideră că particula minerală aderă la bula de aer prin legăturile hidrocarburice ale moleculelor de colectori adsorbite de suprafaţa mineralului. După această ipoteză, particula minerală acoperită cu un strat monomolecular de colector prin ciocnirea cu bula de aer se fixează pe aceasta ca rezultat al pătrunderii capătului apolar al moleculei în interiorul bulei de aer. Această terorie nu a găsit recunoaştere, unii considerînd-o ca un caz particular al ipotezei capilare.

Pentru ca să aibă loc flotaţia, o bulă de aer trebuie să adere la o particulă aflată în tulbureală.

Presupunînd că întotdeauna particula este mică, bulele noi vor purta particula la suprafaţă (fig. 3.5).

Dacă particula minerală este prea mare, se va desface de pe bulă şi pentru ca flotaţia să aibă loc şi să se separe granulele mărunte de cele grobe este necesar ca forţa de aderare să depăşească efectele greutăţii[20].

Ca rezultat al contopirii în tulbureală a bulelor şi particulelor minerale, condiţionate cu reactivi, se formează diverse tipuri de agregate (fig. 3.6).

În cazul cel mai simplu asemenea agregate sînt formate dintr-o bulă la care a aderat o particulă. Cum în tulbureală sînt o multitudine de particule, ele vor forma în zona inferioară a bulei un strat compact (fig. 3.6,*a*). În acest caz, suprafaţa bulei este folosită mai productiv.

În funcţie de condiţiile de flotaţie, particulele minerale ocupă de la 1—2% din suprafaţa bulelor (la flotaţia primară a minereurilor sărace ori în operaţiile de control) la 20—30% din suprafaţă (la flotaţia cărbunilor ori

a b

c d

Turboagitator

e f

Fig. 3.5. Mecanismul de formare a agregatelor bulă — particule: *a* — deplasarea pe bulă; *b* — particule de mărime medie; *c* — precipitarea gazului; *d* — particule fine; *e* — transfer de masă; *f* — particule grosiere.

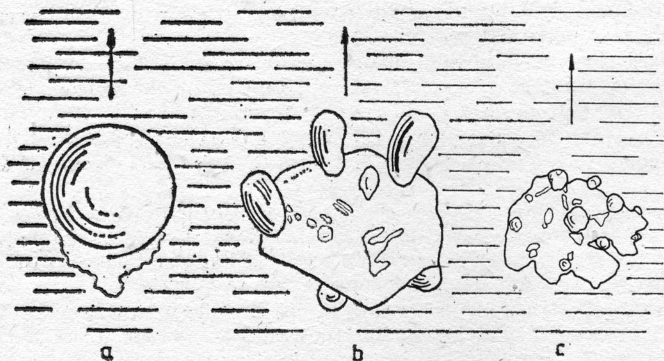


Fig. 3.6. Agregate ale particulelor minerale și bulelor de aer formate în tulbureala de flotație.

la reflotări în cazul minereurilor). Pe lîngă acest tip de agregate minerale-bule este posibilă flotaţia particulelor grobe individuale de către un grup de bule (fig. 3.6,*b*) şi formarea grupurilor de particule şi bule contopite, aşa-numitele aeroflocoane (fig. 3.6,*c*). Pentru formarea unor asemenea agregate este necesară o puternică hidrofobitate, aerare puternică a tulburelii, agitare slabă, număr mare de particule supuse flotării raportat la unitatea de volum. Flotarea mineralelor de grup de bule este necesară cînd trebuie antrenate în spumă particulele grosiere. Flotaţia cu aeroflocoane foloseşte la maximum suprafaţa, forţa de ridicare a bulelor şi indică asupra unui regim de flotaţie optimizat.

În practica flotaţiei sînt cunoscute cazuri de flotabilitate ridicată a şlamurilor minerale (dimensiuni de ordinul micronilor), ce are loc şi în lipsa reactivilor colectori şi la concentraţii reduse ale electroliţilor din soluţii. Pentru asemenea particule, nesupuse forţelor inerţiei, este posibilă flotaţia fără formarea perimetrului trifazic de umectare, deoarece forţele de desprindere sînt echilibrate de forţele de atracţie electrostatică şi moleculară. Forţele necesare pentru aderarea şi fixarea şlamurilor, la suprafaţa bulelor, au valoare mică comparativ cu cele necesare în cazul particulelor grosiere.

Prin încercări cu suspensii de cuarţ şi barită s-a constatat că aderarea particulelor minerale la bula de aer devine posibilă la o valoare ridicată a forţelor de coeziune a suprafeţelor. Pentru şlamuri s-a constatat că flotaţia decurge în domeniul concentraţiilor reduse ale electrolitului, aceasta pentru că pentru aderarea lor la bulele de aer se necesită valori reduse ale forţelor de aderare.

Pe baza încercărilor s-au propus trei tipuri de agregate formate la flotaţia particulelor în medii apoase: agregare prin coagulare a particulelor şi corespunzător ei flotaţia „şlamurilor" în domeniul concentraţiilor reduse a electroliţilor în lipsa ori prezenţa în consumuri mici a reactivilor colectori, căreia îi sînt caracteristice forţe reduse de aderare şi fixare; agregarea particulelor ca rezultat al acţiunii de salifiere a concentraţiilor ridicate de electrolit şi corespunzător acesteia „flotaţia în saramură", caracterizată de forţe mai puternice de aderare şi fixare; flocularea cu reactivi colectori ce are loc ca urmare a acţiunii forţelor hidrofobizante caracterizată de puternice forţe de aderare şi fixare. Agregarea prin coagulare şi flotaţia şlamurilor se deosebesc de salifiere şi floculare, deoarece sînt dependente de temperatură.

Salifierea şi flocularea au bază comună, deoarece creşterea concentraţiei electrolitului în saramură şi creşterea gradului de hidrofobizare a suprafeţei particulelor minerale, urmare tratării lor cu soluţii de reactivi colectori, cu concentraţii crescînde, influenţează în mod similar rezultatele agregării şi flotaţiei inclusiv la schimbarea temperaturii suspensiei.

3.4. Flotabilitatea mineralelor de diferite dimensiuni

În tulbureala de flotaţie sînt prezente particule de dimensiuni diferite, de la microni la cîţiva milimetri.

Dimensiunea granulelor. Granulaţia influenţează probabilitatea formării agregatelor bule-granulă, rezistenţa adeziunii dintre bulă şi granulă în timpul ridicării, precum şi viteza de ridicare a agregatelor. Un rol esenţial în formarea agregatelor îl are raportul dintre diametrul granulelor şi

cel al bulelor. Pe baza teoriei probabilității se poate deduce că ciocnirea bulelor cu granulele se produce cu atît mai intens cu cît raportul dintre diametrul bulelor și al granulelor este mai mare.

Dimensiunea optimă a particulelor la care se obține flotabilitatea bună depinde de hidrofobitate și densitate. Cu cît este mai mare hidrofobitatea și mai redusă densitatea, cu atît poate fi mai mare dimensiunea granulei minerale supusă flotației. Cel mai activ se separă prin flotație particulele cu dimensiunea medie de la 0,1 la 0,2 mm (în unele situații limitele acestea pot diferi). Granulele de dimensiune medie se extrag cu viteză mărită în concentrat și necesită pentru flotație un consum redus de reactivi.

Cele mai pure fracțiuni de concentrate sînt cele grosiere, dacă bineînțeles lipsesc concreșteri.

Dezasocierea concreșterilor are loc la măcinare mai fină, ceea ce determină creșterea calității fracțiunilor cu dimensiune medie ale concentratelor. Fracțiunile finale ale concentratelor au calitate mai slabă, ca rezultat al selectivității scăzute la flotația fracțiilor fine. Sterilele de flotație cele mai sărace sînt cele cuprinse în clasele de granulație medie, fracțiunile mai grobe fiind îmbogățite în component util, urmare unei proaste flotații a fracțiilor grosiere și prezenței în acestea a unor importante cantități de concreșteri. Fracțiile fine de steril se îmbogățesc cu util mărunt datorită flotabilității reduse a fracțiilor fine. În condiții speciale (separarea în pat de spumă, în pat fluidizat), condițiile de flotație a fracțiilor grosiere sînt îmbunătățite, putîndu-se flota particule minerale cu dimensiuni de ordinul milimetrilor.

Tendința este de a crea condiții pentru a flota fracțiuni grosiere, atunci cînd pentru dezasocierea mineralelor este suficientă o măcinare mai grobă. Aceasta pentru că productivitatea secției de măcinare, îngroșare, filtrare, prelucrarea metalurgică ulterioară a concentratelor este mai eficientă, se înlătură influența dăunătoare a fracțiunilor mici asupra flotației fracțiunilor mari.

Dimensiunea particulelor minerale determină probabilitatea aderării și tăria fixării lor pe bule.

Probabilitatea ciocnirii cu bula, în condițiile date, crește o dată cu granulația și masa granulei. În această situație, rezultă o diferență mare între viteza de deplasare a bulelor și cea a granulelor în tulbureală, ce crește posibilitatea ciocnirii lor.

Probabilitatea fixării pe măsura creșterii granulației scade deoarece cresc forțele de desprindere.

La consumuri mai mari de colector, pe seama creșterii hidrofobității va crește probabilitatea fixării. Rezultă că pentru granulele mici flotația lor depinde în principal de probabilitatea ciocnirii lor cu bulele, iar pentru granule mari de probabilitatea unei fixări stabile pe bula de aer.

În tulbureli dense crește probabilitatea ciocnirii granulelor mici cu bulele și se crează condiții mai bune pentru transferul acestora în spumă.

Dimpotrivă granulele mari flotează mai bine în tulbureli diluate cînd acțiunea forțelor de desprindere este mai redusă. Influența dimensiunii granulelor asupra aderării lor la bula de aer explică flotabilitatea mai bună a particulelor cu granulație medie, deoarece ambele probabilități au valori mari, produsul lor fiind de asemenea mare. La flotația particulelor cu dimensiune limită (prea mari ori prea mici), unul din comultipli este foarte mic și determină valoarea redusă a produsului probabilităților și prin urmare proastă flotabilitate a particulelor [2].

În condiţiile reale ale tulburelii de flotaţie, turbulenţa joacă un rol determinant în desfăşurarea procesului, ea fiind răspunzătoare pentru transportul particulelor, pentru formarea agregatelor. Descompunerea turbulentă a agregatului se realizează prin solicitarea la forfecare, motiv pentru care agregatul poate fi stabil numai pînă la o anumită dimensiune a granulelor, $R_{p\ max}$ [21].

Acest lucru are drept urmare faptul că particulele se pot flota numai pînă la dimensiunea $R_{p\ max}$. În afară de aceasta, flotaţia va depinde de dimensiunea bulelor care trebuie să permită o forţă portantă minim corespunzătoare a agregatului. Dimensiunea particulelor condiţionate prin forţa portantă maximă a bulelor este în primă valoare aproximativ egală cu

$$R_{p\ max\ l,a} \approx R_B \left(\frac{\rho_{Fl}}{\rho_p}\right)^{1/3}$$

unde R_B este dimensiunea maximă a bulelor în cîmpul cu turbulenţă;
ρ_{Fl} — densitatea fluidului;
ρ_p — densitatea particulei.

Dimensiunea maximă a bulelor în cîmpul cu turbulenţă rezultă din relaţia

$$R_{B\ max} = \frac{1}{2} W_{e\ critic}\ 0{,}6 \left(\frac{\sigma}{\rho_{Fl}}\right)^{0,6} \varepsilon_D^{-0,4}$$

în care $W_{e\ critic}$ este indicele critic al lui Weber egal cu cca 1,0;
ε_D — energia de disipare în zona de dispersare a aerului;
σ — tensiunea superficială.

După *A.M. Gaudin* [3], valoarea maximă orientativă a particulei flotate rezultă din relaţia

$$d_{max} = \left[\frac{4\,\sigma_{l,a}}{(\delta - 1)\,g}\right]^{1/2}$$

în care σ este tensiunea superficială;
δ — densitatea particulei;
g — acceleraţia gravitaţiei.

Cele prezentate sînt valabile pentru aderarea particulelor la bule prin ciocnire. Dacă bulele mineralizate se formează prin degajarea gazelor din soluţie, atunci ciocnirea particulelor cu bulele lipseşte şi probabilitatea flotării este determinată de stabilitatea fixării particulei pe bule. Prin urmare, în această situaţie se îmbunătăţesc condiţiile de flotaţie a fracţiilor fine.

Influenţa şlamurilor. Tulbureala de flotaţie totdeauna conţine particule de şlam în ponderi diferite, atît de natură primară (prezente în minereu) cît şi secundară (rezultate la măcinare).

Şlamurile se deosebesc prin particularităţi fizice şi fizico-chimice (suprafaţa specifică mare, capacitate de adsorbţie şi solubilităţi ridicate), particularităţi ce afectează flotaţia (fig.3.7).

Cauza principală a flotaţiei dificile a fracţiilor fine se consideră probabilitatea redusă a acestora de a se ciocni cu bule de aer. Din calcule

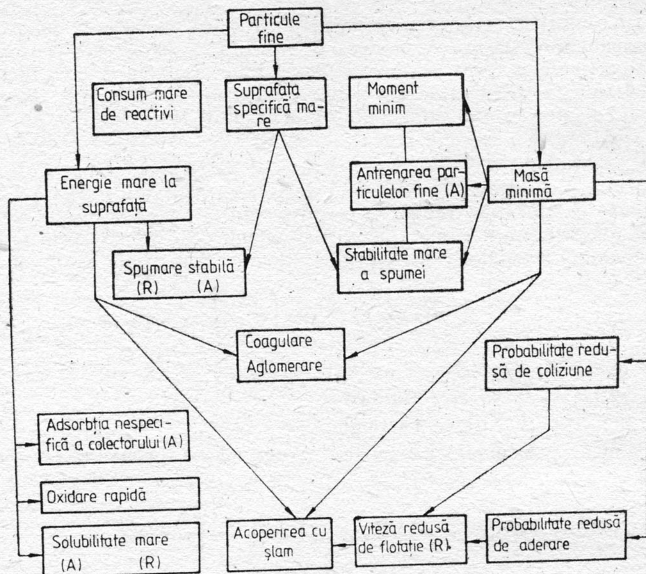


Fig. 3.7. Influența însușirilor chimice și fizice ale particulelor fine asupra caracteristicii de flotație:

A — acționează preponderent asupra îmbogățirii; *R* — acționează preponderent asupra extragerii.

teoretice [34] rezultă că există o rază critică b_c sub care particulele nu pot să se ciocnească reciproc cu bulele decît urmare forțelor de inerție

$$b_c = \frac{9}{\sqrt{24}} \sqrt{\frac{v\,\eta}{g\,\Delta\rho\,a}}$$

unde: $v = \eta/\rho$, η și ρ reprezintă vîscozitatea și densitatea lichidului;
$g = 981$ mm/s²;
$\Delta\rho$ — diferența greutății specifice a mineralului și lichidului;
a — raza bulei.

La valori $a = 1$ mm și $a = 0{,}5$ mm formula devine:

$$2\,b_c = \frac{37{,}4}{\sqrt{\Delta\rho}}\ [\mu]; \qquad 2\,b_c = \frac{52{,}4}{\sqrt{\Delta\rho}}\ [\mu]$$

Compararea valorilor teoretice ale dimensiunii critice a particulelor $2b_c$ cu dimensiunile particulelor ce flotează prost arată că ele se suprapun (tabelul 3.1).

Granulația șlamurilor este sub 10—3 microni și prezența lor în tulbureală conduce la:

— impurificarea produsului spumă cu fracții fine de elemente de gangă;

Tabelul 3.1

Compararea diametrului critic al particulelor determinat experimental şi rezultat din calcul

Mineralul	Greutate specifică [g/cm³]	Diametrul critic [μ] valoare experimentală	Diametrul critic [μ] calculată	Condiţiile în care s-a determinat diametrul critic
Galenă	7,5	20	14,6–20,5	Laborator
Galenă	7,5	5	14,6–20,5	Industrial
Galenă	7,5	9,3	14,6–20,5	Industrial
Galenă	7,5	10	14,6–20,5	Industrial
Wolframit	7,3	10–20	15,0–21	Laborator
Wolframit	7,3	10–20	15,0–21	Industrial
Scheelită	6,0	20	16,7–23,4	Laborator
Hematit	5,1	100–20	18,4–25,8	Laborator
Hematit	5,1	60	18,4–25,8	Industrial
Barită	4,4	10	20,8–28,4	Laborator
Barită	4,4	20	20,8–28,4	Laborator
Barită	4,4	40	20,8–28,4	Laborator
Alunit	2,6–2,8	44	28,5–40,2	Laborator
Sulf	2,08	20–60	36,0–50,3	Industrial
Cărbune	1,6	60	48,3–67,6	Industrial
Cărbune	1,6	40	48,3–67,6	Industrial
Cărbune	1,6	60	48,3–67,6	Industrial

— creşterea consumului de reactivi;

— reducerea vitezei de flotaţie;

— înrăutăţirea flotaţiei fracţiilor grobe şi impurificarea sterilului cu fracţii fine utile, urmare flotaţiei reduse a acestora.

La flotaţia minereurilor şi cărbunilor rar se manifestă în acelaşi timp toate formele de influenţă negativă a şlamurilor [2].

Influenţa dăunătoare a şlamurilor se explică prin următoarele:

— şlamurile acoperă fracţiile grobe formînd înveliş ce împiedică aderarea acestora la bula de aer; acest înveliş din şlamuri de regulă este hidratat, hidrofilizează particula grobă împiedicînd flotarea ei;

— şlamurile flotoactive în condiţii favorabile acoperă bula de aer formînd o „carcasă" către care pătrund greu mineralele utile; din această cauză are loc îmbogăţirea cu mineral util a sterilului;

— şlamurile avînd suprafaţa specifică mare adsorb din tulbureală o mare parte din reactivi, lipsind fracţiile grobe de reactivii necesari;

— avînd suprafaţa specifică mare, şlamurile necesită consum ridicat de aer pentru flotaţie (de zeci de ori), ceea ce cu maşinile actuale este greu de asigurat; din acest motiv în condiţiile insuficienţei aerului, flotaţia şlamurilor decurge lent, parte din ele nu apucă să floteze şi se pierd în steril;

— particulele fine de gangă impurifică produsul spumă şi urmare acestui fapt hidrofobizează şi flotează parţial, sau sînt antrenate mecanic în spumă;

— la flotația sulfurilor, suprafața fracțiilor fine este mai puternic oxidată decît cea a fracțiilor grobe, ce de asemenea conduce la reducerea extracției;

— capacitatea de adsorbție ridicată a șlamurilor de regulă împiedică separarea mineralelor.

În afară de acestea mediul de flotație este afectat negativ de prezența șlamurilor deoarece se înrăutățesc însușirile reologice ale tulburelii [25]. O dată cu creșterea conținutului șlamurilor scade fluiditatea mediului, se reduce capacitatea de trecere a materialului.

Pentru reducerea influenței dăunătoare a șlamurilor se practică:

— adaos de peptizanți pentru prevenirea formării învelișurilor de șlam pe minerale și bule;

— separarea în tulbureli diluate, condiții în care se reduce antrenarea șlamurilor în spumă;

— dozarea fracționată a reactivilor cu scopul menținerii constante a concentrației acestora în tulbureală și a uniformizării procesului pe întreg frontul flotației;

— dozarea de reactivi ce reduc adsorbția de către șlamuri a colectorilor (sulfura de sodiu împiedică adsorbția xantaților de către argile);

— separarea prealabilă a tulburelii în șlamuri și fracție grobă, contactul separat al lor cu reactivii și flotația lor separată ori comună;

— adaos de fracții grobe în tulbureală;

— deșlămarea prealabilă urmată de flotația tulburelii deșlămate.

Utilizarea unora ori altora dintre măsuri se stabilește experimental.

Creșterea selectivității la flotația șlamurilor. Extragerea în spumă a fracțiilor fine ale tuturor mineralelor nu ridică probleme. Adaosul în tulbureală a reactivilor colectori conduce la flocularea colectivă a șlamurilor și la flotația lor. Flotația selectivă a șlamurilor ridică probleme deosebite, fiind necesară realizarea unei hidrodinamici specifice a procesului și regim de reactivi adecvat (densitate tulbureală, viteză de agitare, granulație, temperatură, aerare, reactivi specifici etc.).

S-au conturat căile de rezolvare a problemei [22], cu scopul separării granulației fine, folosind flotația cu ulei apolar, cu purtători și flocularea selectivă (fig. 3.8).

Flotația flocoanelor și agregatelor. Principiul procedeului constă în faptul că particulele fine pot fi floculate prin adaosul de polimeri ori se dirijează astfel concentrația electrolitului încît se ajunge la agregarea particulelor izolate. Flocoanele și agregatele se depun pe bulele de aer și sînt evacuate din proces.

De exemplu la flotația minereurilor de taconite inițial materialul fin măcinat se peptizează cu silicat de sodiu ori alți reactivi, apoi se dozează un floculant selectiv (amidon cu structură ramificată). După condiționare, par-

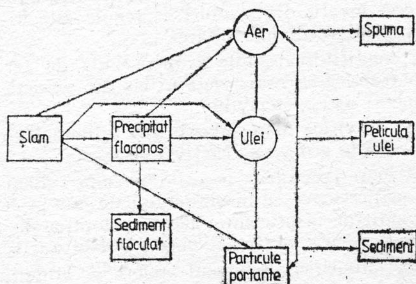


Fig. 3.8. Procedeu de flotație pentru granule fine.

ticulele de silicați rămîn în tulbureală, iar cele de oxizi de fier floculează și se separă după decantare.

În cazul silvinei separarea fracțiilor grobe necesită deșlămare prealabilă. În acest scop, înainte de flotația fracțiilor grobe și fine separate, șlamul se floculează cu un polimer, iar după adaosul unui colector se flotează. La instalațiile canadiene de preparare a sării de potasiu, deșlămarea prin flotație a fost considerată ca fiind esențială comparativ cu cea clasică, deoarece șlamul adunat este format în principal din minerale argiloase și se deosebește la suprafață de mineralele de sare. Privind mineralele sulfurice, în prezent s-au acumulat multe lucrări destinate evitării influenței dăunătoare a șlamurilor în procesul de separare selectivă. Ca o cale deosebită s-a remarcat folosirea agregării selective prin metoda floculării cu polimeri sintetici ori îmbunătățirea flotației fracțiilor fine folosind acțiunea combinată a colectorilor și floculanților.

Este posibilă folosirea reactivilor colectori polimeri cu greutate moleculară mare care acționează cu particulele de șlamuri avînd grupele funcționale inoculate în carcasa de polistirol, polivinil. Aceste carcase pe lîngă grupele funcționale menționate mai dispun de radicali — silicon, fluor — — carbon ș.a., care asigură particulelor floculate hidrofobitatea necesară. Greutatea moleculară a unor asemenea colectori este 10^5—10^7. Regulatori ai flotației sînt p*H*-ul, potențialul redox, precum și dozaje de polimeri concurenți cu greutate moleculară redusă [23].

Prin cercetări s-a stabilit că polimerii anionici și neionogeni sînt reactivi selectivi în raport cu sulfurile și practic nu floculează cuarțul.

Polimerii cationici sînt floculanți selectivi numai la concentrații reduse (sub 0,05 mg/l). Flotația galenei cu granulație diferită se aplică la dozaje minime de floculant, iar dozajul de carboximetilceluloză în circuitul industrial de flotație a plumbului a redus pierderile de zinc.

Flotația cu minerale purtători constă în adăugarea în tulbureală a fracțiilor grobe hidrofobe ori hidrofobizate la care în prezența unor cantități mici de colector vor adera particule fine ale anumitor minerale. Mecanismul flotației cu purtători constă în faptul că particulele fine, ce urmează să se floteze, se trec la materialul purtător flotabil cu o granulație mare, pentru aderare, iar apoi conform procedeului de flotație cu spumă vor pluti. Totodată se reține că forța de aderare între o particulă mică și una mare este mai mare decît cea dintre o particulă mică și o suprafață la limita de separare aer/apă.

Problema fizico-chimică constă în obținerea unei aderări selective numai a particulelor separabile. Suprafața granulelor purtătoare trebuie astfel tratată încît aderarea particulelor fine să decurgă activ. Uneori drept purtător este indicat să se folosească concentrat grosier obținut în etapele anterioare. Cu toate că procedeul se discută de mai mulți ani, pînă în prezent s-a aplicat în practică în Statul Georgia (SUA).

Ca material purtător s-a utilizat calcarul în granule de 40 — 100 μm. Agregatul din calcar și anatas se flotează prin utilizarea drept colector a acidului oleic. S-a propus un procedeu de flotație a materialelor fine rezultate la prelucrarea minereurilor de cassiterită, fosfați, taconite, wolframit, tantalit, zircon, columbit, scheelită, magnezită, uraninit, calcopirită, calcozină, cuprit. Ca purtător se folosește sticlă, calcită, magnetită, cuarț, oxizi, hidrați ș.a., cu dimensiuni de 10 — 150 μm, densitate peste 1,5 g/cm³. Cele mai adecvate purtătoare s-au dovedit particulele de trihidrat de aluminiu. Particulele purtătoare în prealabil se prelucrează cu produse de conden-

sare, de exemplu cu alcanolamina, acizi grași, la consum de 0,02 — 0,1% raportat la greutatea particulelor purtătoare [24].

În tehnica de preparare s-a constatat că este mai rentabilă aplicarea flotației cu purtători, pentru epurarea apelor reziduale. Chiar și în dispersarea coloidală, impuritățile apărute cum ar fi bacteriile, mineralele argiloase, oxizi metalici și acizi humici se depun pe suprafața activă a particulelor minerale.

Flotația cu uleiuri și emulsii într-o oarecare măsură este similară cu procedeul flotației cu purtători. La picăturile de ulei aderă fracțiunile de șlamuri ale anumitor minerale pregătite pentru separare. Se cunosc foarte multe variante: extracția fluid/fluid cînd se renunță la adaosul de aer; flotația uleioasă cînd particulele se colectează în picături de ulei și apoi aderă la bule; flotația prin aglomerare la care particulele hidrofobizate în prealabil cu un colector se agreghează în picături de ulei și apoi aderă la bule; aglomerarea sferică la care se formează agregate de ulei și material valoros sub formă de bule care apoi se separă prin cernere la 0,5— 1 mm.

Dintre variantele menționate aplicație industrială și-au găsit colectorii apolari dozați pentru îmbunătățirea flotației șlamurilor de cupru cementat și în ultimul timp la prelucrarea cărbunilor pentru cocs la care rezultă cenușă și umiditate în produsul final, mai reduse decît în cazul flotației cu spumă [22].

Flotația în coloană este o variantă a flotației cu spumă la care datorită specificului aparatului flotația decurge într-un spațiu mare, pe parcursul unui interval de timp mai îndelungat ce oferă o mai mare probabilitate de coliziune între particulele minerale și bulele de aer.

În afară de aceasta, în partea superioară a aparatului apare un efect de curățire datorită desprinderii de către bule a particulelor hidrofile ce au fost antrenate mecanic.

Procedeul a fost aplicat în mai multe cazuri la flotația minereurilor neferoase fin concrescute, la flotația minereurilor cu molibden unde s-au dovedit mai avantajoase decît mașinile de flotație pneumomecanice.

Specificul flotației fracțiilor grobe. Pentru flotație există și limita superioară a granulației la depășirea căreia în condițiile date particulele nu vor mai flota. Nivelul practic obișnuit pentru limita superioară de granulație extrasă la flotația în condiții obișnuite se prezintă în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2

Limita superioară a granulației particulelor flotate
(după calcule orientative și obținute în practică)

Minerale	Dimenisiunea granulației maxime flotate [mm]	
	Calculată (orientativ)	Obținută în practică
Sulfurice	2—4	0,15—0,25
Nesulfurice polare	3—5	0,2 —0,3
Cărbune	10—13	1—2
Sulf nativ	6—8	0,5 —1

Cum rezultă din tabel practic se pot flota particule de cca. 10 ori mai mici decît rezultă din calcule orientative. Cauza acestei diferențe este că în calcule s-a luat în considerare că forța de desprindere este determinată de greutatea granulei în condiții statice, pe cînd de fapt desprinderea particulei de bulă are loc sub acțiunea forțelor de inerție. După calculele lui *M. A. Eeigles* forțele de inerție desprind particula de pe bulă cu o forță de 1,5 — 8,6 ori mai mare decît forța aferentă a greutății particulei. Bula cu particula aderată se deplasează în tulbureală după traiectorie foarte neregulată, lovindu-se de organele mașinii de flotație, de alte bule, schimbîndu-și brusc viteza și direcția de mișcare. Urmare acestei deplasări, forțele de desprindere se amplifică. În condiții statice, forțele de desprindere variază proporțional cu diametrul mediu al particulei la cub (proporțional cu volumul determinat de masa particulei). În prezența unor accelerații importante, ce de regulă au loc, forțele de desprindere au valoare și mai mare. Cu creșterea dimensiunilor particulei flotate apare o contradicție: în timp ce tăria de fixare a particulei la bulă crește proporțional orientativ cu dimensiunea particulei la pătrat [26], forțele ce o desprind de bulă cresc proporțional cu greutatea, respectiv cu dimensiunea particulei la cub. Urmare acestui fapt, peste o anumită limită de granulație, particulele nu se pot menține pe bule în procesul de flotație. Pentru ridicarea în spumă a particulelor mari, sînt necesare bule foarte mari (diametru peste 5 mm) care sînt foarte instabile și de regulă se descompun în bule mai mici. Pentru flotația particulelor grobe trebuie realizate următoarele condiții:

— maximum de hidrofobitate prin dozare de reactivi colectori cu activitate mărită;

— dozarea de reactivi apolari insolubili cu scopul creșterii tăriei de fixare a particulei pe bule;

— aerația puternică în scopul asigurării condițiilor de flotare în grup a particulelor grobe de către mai multe bule de aer. Flotația în grup la aerație mărită este posibilă dacă în tulbureală sînt și suficiente bule mici. În condițiile aerației puternice, particulele mari sînt ridicate de valurile repetate de bule purtătoare, iar creșterea aerației trebuie să nu fie însoțită de agitare puternică;

— crearea de curenți ascendenți de tulbureală în zona mediană a mașinii de flotație, ce asigură condiții ce ușurează trecerea particulelor mari în spumă și reduc la minimum forțele inerțiale de desprindere;

— prezența unui strat de spumă liniștit, stabil și nu prea gros precum și o evacuare a spumei fără prea mari pierderi de particule mari din spumă.

Pentru calculul granulației critice și optime a particulelor flotabile în mașini cu curenți de tulbureală variabili se folosește relația:

$$\sigma_{l,a} \sin \Theta = C \frac{K}{\pi x} (\Delta - \rho) d_{cr}^2 + \frac{x d_{cr}}{4} \left(\frac{2 \sigma_{l,a}}{R} - \rho g h \right)$$

în care: $\sigma_{l,a}$ este tensiunea superficială la limita de separare lichid/aer, din/cm

Θ — unghiul de contact, grad;

C — accelerația desprinderii particulei de la bulă, cm/s²;

K — coeficientul de proporționalitate între cubul diametrului particulei și volumul ei (nedimensional);

x — raportul diametrului suprafeței de contact și diametrul particulei (nedimensional);

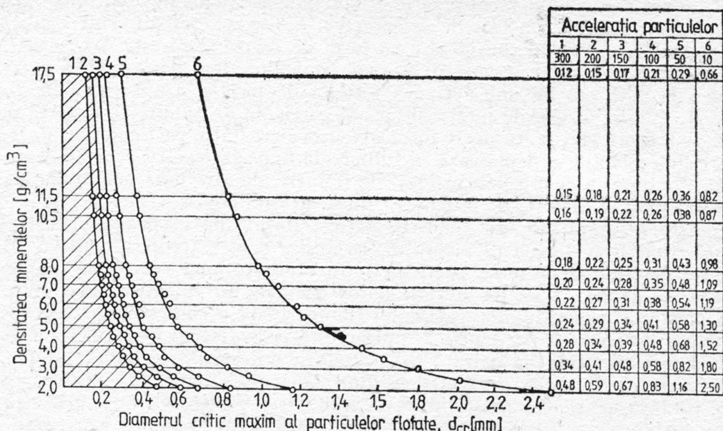


Fig. 3.9. Granulația maximă relativă a particulelor flotate la diferite accelerații (m/s^2) ale desprinderii lor de bula de aer.

La constante: $\theta = 90°$; $\sigma_{l,a} = 70$ din/cm; $K = 3/4$; $R = h = 2$; $x = 1/4$; accelerația desprinderii de bulă *1* — 300; 2 — 200; *3* — 150; *4* — 100; *5* — 50; *6* — 10 m/s^2.

Δ — densitatea mineralului, g/cm^3;
ρ — densitatea lichidului, g/cm^3;
d_{cr} — diametrul critic maxim al particulei în spumă, cm;
g — accelerația forței de greutate, cm/s^2
h — înălțimea bulei, cm.

În figura 3.9. se prezintă rezultatul calculelor dimensiunii critice a galenei și blendei la accelerații ale desprinderii particulei de bulă de 10 — — 300 m/s^2, echivalente cu accelerarea agitării tulburelii de la 10 g la 30 g [27].

Calculele arată că pe măsura reducerii accelerării agitării tulburelii dimensiunea critică a particulei din spumă poate fi crescută mai mult decît pe seama alegerii reactivilor colectori mai eficienți.

Astfel pe seama reducerii agitării de două ori dimensiunea critică a galenei crește de la 0,17 la 0,25 mm, pe cînd prin mărirea unghiului de contact de la 60 la 90° dimensiunea particulelor flotabile ale aceluiași mineral crește doar la 0,19 mm.

Practicarea flotației la dimensiuni mai grobe a particulelor este strîns legată de caracteristica texturii și structurii substanței utile, adică de forma, dimensiunile și repartizarea spațială a mineralelor.

Specificul structural-textural influențează asupra alegerii schemelor de măcinare-concentrare.

Flotația sulfurilor la măcinare mai grobă este posibilă la dezasocieri ale concreșterilor de ordinul zecimilor de milimetru, iar flotația cărbunelui, grafitului, sulfului la dimensiuni mai mari. Dacă mineralele utile sînt asociate reciproc iar agregatele lor reprezintă incluziuni mari în gangă, pentru asemenea minereuri se practică flotația bistadială cu obținerea în primul stadiu a sterilului final și a unui concentrat sărac, care în al doilea stadiu

se remacină și se îmbogățește prin flotație. Sînt situații cînd mineralele utile sînt prezente ca incluziuni mari și mărunte în masa de gangă.

Asemenea minereuri se macină grob, se flotează un concentrat final, sterilul flotației ce conține concreșteri se macină și se flotează din nou pentru extragerea restului de minerale utile.

Flotația la măcinare grobă a minereurilor permite reducerea consumului de energie la măcinare, creșterea productivității la măcinare, flotare, desecare, precum și îmbunătățirea calității concentratelor.

3.5. Coalescența particulelor minerale în tulbureală

Flotabilitatea particulelor minerale în parte depinde și de coalescența reciprocă a acestora. Aceasta are loc:

— cînd particulele posedă hidrofobitate naturală ridicată (ex. sulful nativ măcinat fin se contopește în apă formînd cocoloașe bulgări)

— cînd în tulbureală se realizează o concentrație optimă de electroliți (ex. sulfat de calciu ș.a.)

— la dozarea în tulbureală a reactivilor colectori ce acționează cu suprafața mineralelor.

Similar aderării bulelor cu particulele minerale și alipirea mineralelor între ele este un proces probabil ce depinde de ciocnirea acestora. Alipirea particulelor minerale are loc la suprafața acestora sub acțiunea forțelor moleculare necompensate. Alipirea este împiedecată de presiunea de despicare a filmului de apă dintre particule. Prin urmare, pentru alipirea particulelor este necesară reducerea la minimum a presiunii de despicare a filmelor de apă [2].

P. A. Rebinder separă procesele de alipire a particulelor în procese de coagulare și procese de floculare [5].

Coagularea are loc în lipsa colectorilor, de exemplu la acțiunea suprafețelor minerale cu electroliții anorganici prezenți în tulbureală.

Sub acțiunea electroliților, stratul difuz al învelișului ionic al particulei se comprimă într-atît că particulele se apropie pînă la distanța *h*, echivalentă cu raza de acțiune a forțelor moleculare, și în această situație are loc alipirea particulelor (fig. 3.10, *a*).

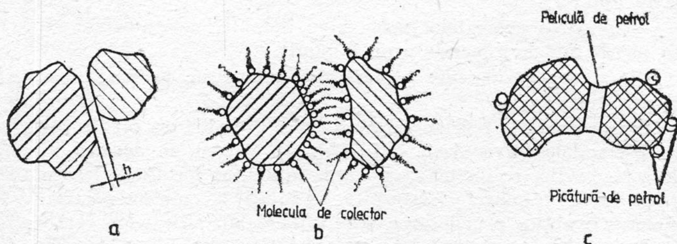


Fig. 3.10. Schema alipirii particulelor minerale în tulbureală:
a — pe seama forțelor intermoleculare a particulelor (la distanța *h* echivalentă cu raza de acțiune a forțelor van der Waals); *b* — urmare cuplării radicalilor hidrofobi ai moleculelor de colectori fixați pe particule; *c* — cu ajutorul peliculelor de reactivi apolari ce leagă particulele hidrofobe.

Coagularea are loc la concentrații determinate de electroliți ce asigură valori minime ale potențialului electrocinetic. Rezultă că de regulă coagularea conduce la reducerea valorii potențialului electrocinetic, mai corect la subțierea învelișului hidratat legat de dublul strat ionic al suprafeței. Cînd dublul strat ionic devine suficient de subțire, prin el este posibilă legarea particulelor și formarea de fulgi din particule coagulate. Particulele rămîn însă suficient de hidrofile și flotația nu are loc, aceasta deoarece electroliții anorganici de regulă nu reduc potențialul total al suprafeței și nu reduc hidratarea.

Pentru flotația selectivă este obligatorie prezența în tulbureală pe lîngă electroliți, ce servesc ca modificatori (regulatori ai proceselor chimice și de adsorbție la suprafața particulelor), și a reactivilor cu rol de hidrofobizare chiar parțială a unor sectoare superficiale a particulelor.

Flocularea are loc prin cuplarea grupelor apolare ale reactivilor ce se află la suprafața particulelor. Aceste grupe pot fi fie radicali apolari ai reactivilor colectori, fixați pe minerale (fig. 3.10, *b*), fie reactivi apolari — uleiuri (fig. 3.10, *c*). În ambele situații, flocularea decurge cu atît mai puternic, cu cît mai puternică este hidrofobizarea cu reactivi a suprafeței, ceea ce indică asupra creșterii capacității de flotare a mineralelor. Flocularea excesivă este dăunătoare, deoarece formarea de flocoane grele conduce la depresarea flotației.

Indiferent cum a fost pregătită pentru alipire suprafața mineralului (prin coagulare ori floculare) pentru a avea loc alipirea este necesară ciocnirea particulelor, ciocnire ce are loc prin agitarea tulburelii. Ciocnirea mai este favorizată de polidispersitatea granulometrică și minerală și de densitatea tulburelii, adică de distanța dintre particule. Pe măsura creșterii densității crește probabilitatea ciocnirii și alipirii particulelor.

Contrar, diluarea tulburelii conduce la reducerea sensibilă a alipirii. Alipirea particulelor minerale în tulbureală afectează tehnologia și indicatorii de flotație astfel

— alipirea neselectivă reduce selectivitatea flotației și calitatea concentratelor;

— alipirea șlamurilor pe particulele mai grobe de regulă afectează negativ flotația;

— formarea agregatelor mari, greu flotabile, poate conduce la creșterea pierderilor de minerale utile în steril.

Din aceste considerente în practică se iau măsuri pentru reducerea alipirii particulelor.

Există procedee fizico-chimice și fizice ce reduc ori previn total alipirea particulelor. Procedeele fizico-chimice constau în dozarea în tulbureală a reactivilor regulatori ce reduc la minimum forțele de legătură și le cresc pe cele de respingere. Ca rezultat al dozării lor, are loc peptizarea particulelor ce se obține prin dozarea către tulbureală a silicaților, carbonaților, sulfurilor ori cianurilor metalelor alcaline (frecvent silicat de sodiu, pirofosfat de sodiu ș.a.).

Printre procedeele fizice se folosește diluarea tulburelii, înlăturarea șlamurilor, schimbarea vitezei de condiționare, care pot afecta aerația tulburelii, condițiile de spumare, timpul de flotație.

3.6. Probabilitatea şi cinetica procesului de flotaţie

Analiza mecanismului proceselor de mineralizare a bulelor în flotaţie indică complexitatea acestuia. Aceeaşi particulă minerală în funcţie de condiţiile ciocnirii cu bula poate adera şi se poate fixa ori poate să nu adere. Procesul real se complică şi prin faptul că în acţiune participă particule ale diferitelor minerale, cu deosebite însuşiri fizico-chimice ale suprafeţei, cu forma şi dimensiuni diferite. Complexitatea apare şi urmare polidispersităţii bulelor şi condiţiilor diferite de mineralizare a lor în maşina de flotaţie. O apreciere corectă a procesului de flotaţie poate fi făcută avînd în vedere mecanismul de mineralizare a bulelor şi caracterul statistic al acesteia. În flotaţie participă milioane de bule şi miliarde de particule minerale, deci putem analiza procesul ca tipic statistic. Legat de aceasta putem folosi noţiunea de probabilitate a procesului şi să analizăm influenţa diferiţilor factori asupra valorii caracteristice a procesului de flotaţie.

Probabilitatea flotaţiei particulei minerale date este determinată de probabilitatea diferitelor etape ale procesului: interacţiunea particulelor cu reactivii, ciocnirea lor cu bulele, fixarea lor pe bule, acţiunea forţelor de desprindere, condiţiile de formare şi dezagregare a diferitelor flocoane, procesele ce decurg în stratul de spumă ş.a.m.d. Interacţiunea tuturor acestor fenomene ale procesului unic de flotaţie este complicată şi complexă.

Ea este ilustrată de schema din figura 3.11.

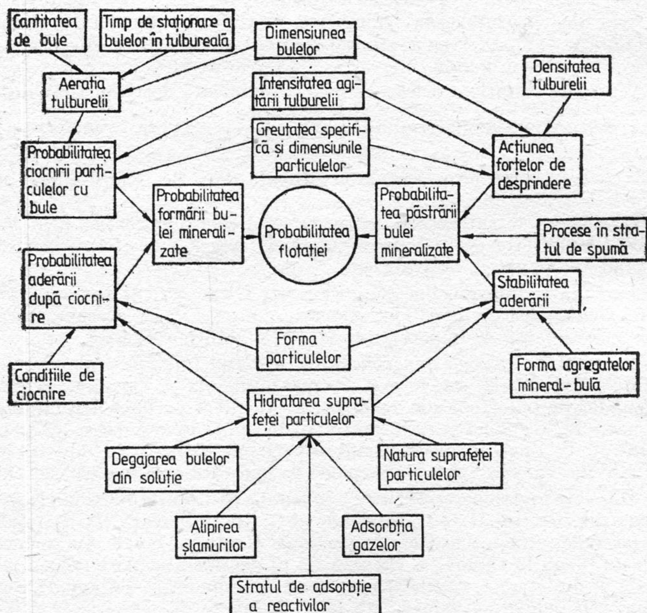


Fig. 3.11. Schema factorilor principali determinaţi ai probabilităţii flotaţiei.

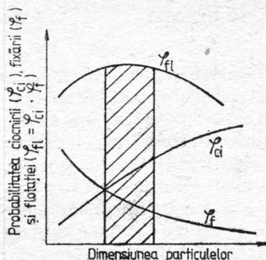


Fig. 3.12. Determinarea calitativă a probabilităţii flotaţiei în funcţie de granulaţia particulelor (în condiţiile aderării particulelor la bule după ciocnirea lor).

Complexitatea cercetării influenţei acestor factori constă în multitudinea lor şi în interdependenţa lor reciprocă. Din această cauză şi calculele în această direcţie sînt nesemnificative. Din aceste motive, la aprecierea probabilităţii flotaţiei se porneşte de la aprecieri calitative şi în fiecare caz concret se stabilesc factorii principali determinaţi ai probabilităţii, ceea ce prezintă atît interes ştiinţific cît şi practic.

În particular aprecierea calitativă a influenţei dimensiunii particulelor asupra probabilităţii flotaţiei se prezintă în figura 3.12.

Cu creşterea dimensiunii particulelor, creşte probabilitatea ciocnirii lor cu bulele şi în acelaşi timp cresc forţele de rupere, ceea ce reduce probabilitatea de fixare. Probabilitatea generală determinată ca produsul probabilităţilor ciocnirii şi fixării are maximum în domeniul granulaţiei medii a particulelor (zona haşurată). Limita inferioară de granulaţie este caracterizată de probabilitatea redusă de ciocnire cu bulele a particulelor fine, cea superioară, de forţe puternice de desprindere de bule a particulelor grobe.

Prin cinetică înţelegem schimbarea în timp a indicatorilor procesului de flotaţie [28]. De regulă, studiul cineticii are în vedere viteza de flotaţie a diferitelor minerale.

Viteza de flotaţie a oricărui mineral reprezintă derivata timpului de flotaţie τ şi extracţiei materialului flotat ε $\left(\frac{d\varepsilon}{d\tau}\right.$ — viteza în momentul dat sau $\frac{\varepsilon}{\tau}$ — viteza medie pentru intervalul de timp de flotaţie ales$\left.\right)$

În general, în tulbureală fiecare mineral este reprezentat prin particule cu flotabilitate diferită determinată de dimensiune, forma particulelor, grad de oxidare, activare etc.

La flotaţia minereurilor totdeauna vor fi prezente şi particule reprezentînd concreşteri ale diferitelor minerale. Pornind de la aceasta, particulele supuse flotaţiei se împart în clase de flotabilitate diferită.

Procesul de extragere în concentrat a masei principale de particule, prezente în tulbureală, este format din mai multe etape: ciocnirea şi fixarea particulelor pe bulele de aer, reţinerea particulelor pe bule în timpul ridicării acestora în spumă şi reţinerea în spumă pînă la evacuarea acesteia în concentrat. Pe lîngă acestea mai sînt şi particule nefixate pe bule dar fiind antrenate mecanic în apă trec în spumă de unde pot apoi trece în concentrat.

Din cele menţionate rezultă că în celula de flotaţie particulele se află în stări diferite (fig. 3.13.): particule libere în tulbureală, *1*; particule fixate pe bulele din tulbureală, *2*; particule fixate pe bulele din spumă, *3*; particule libere în spumă, *4*. Ca rezultat al demineralizării bulelor din tulbureală şi din spumă, căderii particulelor din spumă în tulbureală precum şi depunerii bulelor supraîncărcate sînt posibile şi deplasări inverse la stările menţionate.

Deoarece tratarea cineticii flotației pe clase de flotabilitate este deosebit de grea, în tratarea problemei se acceptă următoarele:

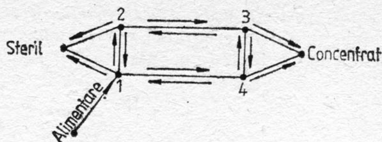


Fig. 3.13. Diagrama trecerii în orice moment a **particulelor** dintr-o stare în alta în mașina de flotație continuă.

1) antrenarea mecanică în spumă a particulelor comparativ cu cele fixate pe bule este redusă și poate fi neglijată;

2) trecerea prin depunere din spumă în tulbureală a bulelor supraîncărcate este redusă și poate fi neglijată;

3) trecerea particulelor dintr-o stare în alta (libere, fixate pe bule în tulbureală, fixate pe bule în spumă, libere în spumă) decurge spontan, adică nu se ia în considerare întîrzierea în trecerea particulei dintr-o stare în alta.

Acceptînd cele de mai sus, probabilitatea globală a extragerii particulelor din clasa i de flotabilitate în unitate de timp, K_i, va fi:

$$K_i = W_{i\ ciocnire} \cdot W_{i\ aderare} \cdot W_{i\ reținere} \cdot W_{i\ spumă}$$

Prin probabilitatea de ciocnire, $W_{i\ ciocnire}$, a particulelor din clasa i de flotabilitate cu bulele de aer, înțelegem parte din greutatea acestei clase care s-a ciocnit cu bulele în unitatea de timp:

$$W_{i\ ciocnire} = \frac{\mathrm{d}q_{i\ ciocnire}}{Q_i\ \mathrm{d}\ t}$$

unde: Q_i este greutatea particulelor din clasa i de flotabilitate aflată în tulbureală în mașină de flotație cu acțiune periodică în momentul de timp t sau în sectorul analizat al mașinii cu acțiune continuă. Prin t se înțelege timpul de recoltare a spumei. Pentru mașina de flotație periodică acest timp corespunde cu timpul de flotație ($t = \tau$). Pentru mașina de flotație continuă, timpul de flotație τ este timpul de trecere a tulburelii de la intrare la ieșire din mașină sau la ieșire din frontul de flotație analizat. Deoarece colectarea continuă a spumei din orice front al flotației poate avea loc în orice moment, timpul de recoltare a spumei t în mașinile cu acțiune continuă nu depinde de timpul de flotație τ;

$dq_{i\ ciocnire}$ — greutatea particulelor din clasa i ce s-au ciocnit cu bulele în timpul dt.

Probabilitatea de arderare, $W_{i\ aderare}$, va fi raportul dintre greutatea particulelor fixate pe bule și greutatea particulelor ciocnite cu bulele:

$$W_{i\ aderare} = \frac{\mathrm{d}q_{i\ aderare}}{\mathrm{d}q_{i\ ciocnire}}$$

unde: $dq_{i\ aderare}$ este greutatea particulelor din clasa i fixate pe bule în timpul dt.

Probabilitatea reținerii particulelor pe bula de aer, $W_{i\ reținere}$, va fi raportul dintre greutatea particulelor transportate în spumă și greutatea particulelor fixate pe bule

$$W_{i\ reținere} = \frac{dq_{i\ reținere}}{dq_{i\ aderare}}$$

unde: $dq_{i\ reținere}$ este greutatea particulelor din clasa i transportate în spumă în timpul dt.

Probabilitatea reținerii particulelor în spumă, $W_{i\ spumă}$, este raportul dintre greutatea particulelor extrase în concentrat și greutatea particulelor transportate în spumă

$$W_{i\ spumă} = \frac{dq_i}{dq_{i\ reținere}}$$

unde dq_i *spumă* este greutatea particulelor din clasa i extrase în concentrat în timpul dt.

Pentru un minereu dat la un anumit grad de măcinare probabilitatea diferitelor etape ale flotației depinde de:

$W_{i\ ciocnire}$ — parametrii mașinii de flotație (cantitatea de aer absorbit, dispersarea lui, intensitatea și caracterul agitării, adîncimea mașinii ș.a.), de prezența substanțelor ce favorizează dispersarea aerului și de concentrația din tulbureală a particulelor flotabile și neflotabile;

$W_{i\ aderare}$ și $W_{i\ reținere}$ — reactivii ce schimbă hidrofobitatea particulelor, durata lor de acțiune, timpul de staționare a particulelor în tulbureală, dispersarea aerului, intensitatea și caracterul agitării, adîncimea mașinii;

$W_{i\ spumă}$ — prezența stabilizatorilor de spumă, existența condițiilor de formare a spumei la suprafața tulburelii precum și concentrația din tulbureală a particulelor flotabile.

Luînd în considerare valorile pentru $W_{i\ ciocnire}$, $W_{i\ aderare}$, $W_{i\ reținere}$ și $W_{i\ spumă}$ atunci probabilitatea extragerii particulelor din clasa i de flotabilitate va fi: $K_i = \frac{dq_i}{dt\,Q_i}$

Mai toate fenomenele care intervin în procesul de flotație au fost studiate din punct de vedere cinetic și s-au lămurit astfel multe probleme ale teoriei flotației. Dar prin cinetica flotației nu se înțeleg studiile cinetice privind diferitele fenomene din flotație, ci cinetica procesului considerat în totalitatea sa.

Problema de bază a cineticii flotației este formularea matematică, cît mai corectă, a desfășurării procesului flotației în timp.

Datorită marii complexități a acestui proces, a foarte numeroșilor factori care îl influențează, această problemă este deosebit de dificilă.

Un prim pas în rezolvarea ei a fost stabilirea noțiunii de bază a cineticii, adică viteza procesului [29, 30, 31].

Dintre definițiile date acestei noțiuni a fost adoptată cea elaborată de *I. Huber-Panu* potrivit căreia viteza de flotație W se exprimă prin derivata extracție ε de substanță utilă în raport cu timpul $W = d\varepsilon/dt$.

Practic viteza de flotație este caracterizată de durata necesară pentru a obține un procent determinat de extracție ori o anumită productivitate

a mașinii de flotație [8]. Pentru determinarea vitezei de flotație s-au propus diverse formule empirice, cu încercări de a le fundamenta teoretic.

Prin aplicarea legii acțiunii maselor *Zuniga* și *Beloglazov* [34] au dedus următoarea ecuație a cineticii flotației:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K_1 N \varphi (1 - \varepsilon) = K (1 - \varepsilon)$$

în care K este o constantă numită constanta vitezei de flotație.

În această formulă se pornește de la considerentul că viteza de flotație este proporțională cu numărul bulelor de aer N ce străbat tulbureala, cu concentrația particulelor de tulbureală $(1 - \varepsilon)$ și cu φ — durata medie a legăturii bulei de aer cu particula minerală ca funcție a hidrofobității acestora. La bază stă considerentul teoretic că mineralizarea bulelor de aer are loc ca urmare a ciocnirii acestora cu particulele minerale. Trebuie însă avut în vedere că sînt procese la care formarea complexului bulă — particulă are loc pe seama aerului degajat din soluție.

La valori constante N și φ, după integrare, obținem:

$$\lg \frac{1}{1 - \varepsilon} = K (1 - \varepsilon)$$

Valoarea $\lg \frac{1}{1 - \varepsilon}$ *K. F. Beloglazov* a propus să fie numită „viteză de flotație".

Formulele de mai sus caracterizează condițiile așa-numitei flotații „libere" adică flotația cu exces de aer și cu mineralizare redusă a bulelor (15 — 20% din suprafață).

În analogie cu reacțiile chimice *N. Arbiter* propune ecuația vitezei de flotație în forma generală:

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = K (1 - \varepsilon)^n$$

în care K și n sînt constante determinate de însușirile de flotație ale mineralului și de condițiile în care se desfășoară flotația.

Dacă pe baza rezultatelor obținute la încercări de flotație se transpun curbele variației vitezei de flotație în coordonatele $\lg \frac{1}{1 - \varepsilon}$ în funcție de t, min, atunci după forma curbelor putem caracteriza viteza de flotație (fig. 3.14.).

Viteza constantă de flotație are o corelație liniară (curba *1*). La reducerea vitezei de flotație, către sfîrșitul procesului curba capătă o alură convexă (curba *2*). iar la creșterea vitezei de flotare către sfîrșitul procesului curba capătă o alură concavă (curba *3*).

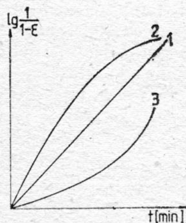


Fig. 3.14. Curbele vitezei de flotație.

Practic, timpul necesar flotației este determinat de cerințele impuse pentru calitatea concentratului, de extracția în metal și de flotabilitatea mineralelor supuse extracției [33].

S. I. Mitrofanov consideră că φ variază pentru particulele din tulbureală proporţional cu $1 - \varepsilon$. În această situaţie formula *Zuniga — Beloglazov* devine:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K(1 - \varepsilon)^2$$

După integrare obţinem:

$$\frac{\varepsilon}{\tau} = K(1 - \varepsilon)$$

Valoare $\frac{\varepsilon}{\tau}$ a fost propusă de *S. I. Mitrofanov* ca o caracteristică a vitezei de flotaţie şi reprezintă viteza medie a flotaţiei în timpul τ. Această formulă dă o reproducere destul de bună prin încercări de laborator şi industriale.

Sînt însă situaţii cînd n variază în limita $1 - 6$.

Influenţa timpului asupra flotabilităţii mineralelor este cel mai bine scoasă în evidenţă prin relaţia lui *Huber-Panu*:

$$W = \frac{dm}{dt} = \varphi K(1 - m)$$

în care: m este extracţia de substanţă utilă

t — timpul de flotaţie

K — constanta ce depinde de condiţiile de lucru (aeraţia, agitarea, geometria celulelor de flotaţie)

φ — constanta ce depinde de flotabilitatea mineralelor.

În cazul că mineralele nu sînt complet dezasociate sau suprafeţele lor prezintă diferite porţiuni alterate, neflotabile, relaţia devine:

$$W = \frac{dm}{dt} = \varphi K(\Psi_0 - m)$$

în care Ψ_0 este raportul dintre cantitatea de granule care flotează efectiv şi a acelora care ar fi trebuit să floteze teoretic.

Trebuie reţinut că multitudinea de lucrări privind cinetica flotaţiei, formulele deduse din acestea nu au acea valoare practică precum formulele din tehnologia chimică şi după ele nu se poate pronostica cursul procesului deoarece constantele procesului de flotaţie sînt valori variabile dependente de mulţi factori neluaţi în considerare şi care pot fi determinaţi numai pe seama rezultatelor experimentale.

Formulele menţionate pot fi folosite pentru compararea rezultatelor experimentale de laborator, dar toate aceste formule pentru practică nu dau mai mult decît curbele obţinute experimental $\varepsilon = f(\tau)$ sau $\varepsilon = f(n)$, unde n este numărul celulelor de flotaţie.

În maşina de flotaţie cu funcţionare continuă la un proces stabilizat, urmare agitării intensive, conţinutul mediu de mineral flotabil în celulă este egal cu cel din sterilul celulei respective. Din particulele supuse flotaţiei şi care intră în celulă se va extrage în spumă aceeaşi parte a, iar în steril rămîne $1 - a$ [6].

La un număr de celule n, în sterilul celulei n rămîne:

$$1 - e = (1 - a)^n$$

$$\text{și } \varepsilon = 1 - (1 - a)^n$$

Deoarece $n = \dfrac{t}{\tau}$ (unde t este timpul flotației, iar τ — timpul mediu de staționare a tulburelii în celulă) atunci relația devine:

$$1 - e = (1 - a)^{t/\tau}$$

Dacă Q_p este volumul tulburelii ce intră în celulă
V — volumul celulei ocupat de tulbureală,
atunci $\tau = \dfrac{V}{Q_p}$

Viteza de flotație în fiecare celulă este constantă $\dfrac{a}{\tau} = K$

întroducînd $K\tau$ în locul lui a, în ecuație obținem

$$1 - \varepsilon = (1 - K\tau)^{t/\tau}$$

Această ecuație se poate prezenta și în forma

$$\lg (1 - \varepsilon) = \frac{t}{\tau} \lg (1 - K\tau)$$

$$\text{și } t = \frac{\tau \lg (1 - \varepsilon)}{\lg(1 - K\tau)}$$

Din această ecuație rezultă că durata sau viteza flotației depinde de τ, adică de viteza de curgere prin celulă, sau de încărcarea celulei. În ecuațiile de mai sus, K nu este o valoare constantă ci este variabilă și depinde de τ. După cum rezultă din figura 3.15. această relație este determinată de relația:

$$K = K_0 - b_\tau$$

K depinde și de φ (flotabilitatea particulelor).

Pentru particule ușor flotabile K_1 este mai mare decît K_2 (pentru particule greu flotabile). Particulele greu flotabile vor determina durata flotației t sau numărul de celule n, necesare pentru extracția dată ε.

Pentru a determina durata flotației unui minereu dat este necesar să cunoaștem K. El se determină experimental [32] în laborator pe instalație în flux continuu sau în instalație industrială, dar K_{lab} nu corespunde lui K_{ind}.

Pentru a trece de la timpul de flotație în laborator la cel industrial trebuie să cunoaștem relația K_{lab}/K_{ind}.

Cauza creșterii vitezei de flotație cu reducerea timpului de staționare rezultă din faptul că în conformitate cu ecuația cineticii de flotație, viteza

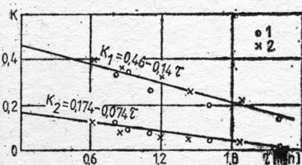


Fig. 3.15. Relația dintre K și τ la experimentarea industrială a minereurilor cuprifere 1 și 2 pentru particule ușor flotabile K_1 și greu flotabile K_2.

flotației este proporțională cu concentrația de particule flotabile din tulbureală.

Tulbureala ce alimentează celula Q_p, ce conține a_p particule de mineral supus flotației, se amestecă cu tulbureala din celulă v_c cu conținutul V_c. Conținutul mediu după amestecare va fi:

$$a_m = \frac{Q_p (a_p - v_c) + v_c V_c}{V}$$

Cu cît este mai mică valoarea Q_p cu atît este mai mică valoarea a_m, adică este mai diluată alimentarea și mai redusă încărcarea bulelor și coeficientul de utilizare a aerului.

Cu reducerea lui τ crește și calitatea concentratelor (tabelul 3.3.).

Din tabel rezultă că reducerea valorii τ de la 1,28 la 0,128 min conduce la creșterea calității produsului spumă de la 21,6 la 51,4%.

La creșterea valorii τ are loc diluarea conținutului celulei prin amestecul tulburelii intrate cu cea din celulă. Practic aceasta înseamnă creșterea volumului de tulbureală raportat la cantitatea de metal din minereul supus flotației, ceea ce echivalează cu diluarea tulburelii și creșterea lu- Q_p, sau reducerea timpului total de flotație la volumul dat al mașinii, adii că creșterea probabilității extragerii particulelor de mineral util împreună cu sterilul. Reducerea valorii τ are efect invers [6].

Pentru aprecierea selectivității se folosește compararea constantelor vitezei de flotație, indexul de selectivitate rezultînd din relația:

$$\eta = \frac{\lg \frac{1}{1 - \varepsilon_1}}{\lg \frac{1}{1 - \varepsilon_2}} = \frac{K_1}{K_2}$$

în care: ε_1 este extracția unui component ori element;
ε_2 — extracția celui de al doilea component în concentrat.

Tabelul 3.3

Rezultatele flotației minereurilor cuprifere I și II în funcție de τ în condiții de laborator

Minereul	τ [min]	β [%]	ε[%]	K
I	1,880	7,17 – 7,43	95,5	—
	1,430	9,85 – 9,33	94,3	—
	1,200	10,90 – 10,70	95,1	—
	0,620	11,10 – 10,80	92,5	—
II	1,280	21,6	—	0,560
	0,910	26,0	—	0,500
	0,457	44,3	—	0,400
	0,273	41,2	—	0,370
	0,167	45,8	—	0,246
	0,128	51,4	—	0,240

Dacă luăm în considerare vitezele medii de flotație pe durata t, atunci $\eta = \varepsilon_1 / \varepsilon_2$.

Goden a propus ca index de selectivitate valoarea:

$$\eta = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 (1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 (1 - \varepsilon_1)}}$$

Cu cît este mai mare extracția componenților în concentrate individuale, cu atît este mai bună selectivitatea flotației. De aceea, pentru practică cel mai ilustrativ indice de selectivitate va fi suma extracțiilor elementelor componente ale mineralului, în concentrate individuale. De exemplu dacă extracția de cupru în concentratul cupros este 80% și a zincului în concentratul zincos 85%, indexul de selectivitate va fi: $\eta = 80 + 85 = 165$.

3.7. Producerea spumelor pentru flotație

Prin spumare în flotație înțelegem menținerea masei de bule la suprafața tulburelii. În filmele de lichid ce înconjoară bulele particulele solide se află în repaos ori în mişcare, ori în ambele stări. Spuma de flotație reprezintă o acumulare de bule mineralizate, rolul spumei fiind de a prelungi existența bulelor pe perioada necesară pentru curățirea corespunzătoare a concentratului, pentru transport pe orizontală pînă la evacuarea din mașina de flotație [32].

Spuma de flotație trebuie să asigure menținerea particulelor ce trebuie flotate, în stare de plutire împreună cu bulele de aer la care au aderat. Este cunoscut că nu toate particulele ce au fost transportate de către bule în stratul de spumă ajung în concentrat. La ciocnirea bulelor cu stratul de spumă, la contopirea lor în spumă, la transportul și evacuarea spumei parte din particulele ce trebuie flotate (aproape jumătate) și parte din mineralele depresate cad din spumă și trec în tulbureală și ca rezultat se reduce extracția în mineralul flotat. Calitatea concentratelor este legată de însușirile spumei deoarece în spumă au loc procese de îmbogățire, ca urmare a desprinderii selective a particulelor de gangă și căderii lor în tulbureală (așa zisa concentrare secundară în stratul de spumă). S-a demonstrat că pe măsura apropierii de stratele superioare, crește în spumă conținutul de minerale flotate (fig. 3.16).

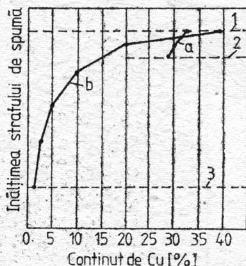


Fig. 3.16. Concentrarea secundară a mineralelor de cupru pe înălțimea stratului de spumă: *a* — la mașinile mecanice; *b* — la mașinile pneumatice; *1* — limita superioară a spumei; *2* — limita inferioară a spumei (*a*); *3* — limita inferioară a spumei (*b*).

Stabilitatea spumei în principal este determinată de acumularea în ea a particulelor de minerale utile, în special de granulație grobă. Spuma nu trebuie să fie stabilă, ci trebuie să se descompună ușor după evacuarea din mașina de flotație, în caz contrar apar greutăți la îngroșare și filtrare.

Spumele foarte stabile debordează peste jgheaburile mașinilor de flotație, se transportă greu de către pompe, cresc pierderile la în-

groşare, se filtrează prost. Spumele stabile, vîscoase, deranjează şi reduc eficienţa operaţiilor de reflotare.

Însuşirile spumei de flotaţie pot fi corectate pe cale fizică şi fizicochimică. Printre factorii fizici ce determină însuşirile tehnologice ale spumei sînt: grosimea stratului de spumă, viteza şi procedeul de evacuare a spumei, cantitatea şi dispersitatea bulelor şi particulelor minerale ce trec din tulbureală în spumă. Printre factorii fizico-chimici reţinem schimbarea regimului de reactivi ce influenţează asupra filmelor de lichid ce despart bulele şi acţionează asupra tăriei de fixare a particulelor minerale pe bulele de aer.

Toţi aceşti factori trebuie corectaţi avînd în vedere intercondiţionarea lor reciprocă.

Structura spumelor de flotaţie. Spumele de flotaţie sînt formate din bule de aer delimitate de pelicule de apă. La suprafaţa bulelor aderă particulele minerale aflate în aceste pelicule. Unele particule (gangă, şlamuri) rămîn în peliculele apoase. La flotaţie se obţin spume de tipuri diferite: pelicular-structurale, agregate, pelicule (fig. 3.17).

Spumele pelicular structurale sînt cele mai frecvente, sînt caracteristice la flotaţia particulelor de granulaţie obişnuită şi se caracterizează prin aceea că: dimensiunea bulelor în stratele superioare este mai mare decît în cele inferioare, grosimea filmelor de apă ce delimitează bulele în spumă scade pe măsura apropierii de suprafaţa spumei, stratul de spumă este relativ gros (5—20 cm), bulele mari de regulă sînt deformate. Acest tip de spumă comparativ cu celelalte are un conţinut ridicat de apă în special în stratele inferioare şi are un spectru larg de stabilitate.

Spumele de tip agregate sînt formate din particule relativ mari fixate stabil de o multitudine de bule de aer, dimensiunea cărora este mai mică decît spuma pelicular-structurală.

Aceste spume au un conţinut relativ redus de apă sînt suficient de stabile, însă la cădere în jgheaburi se sparg uşor.

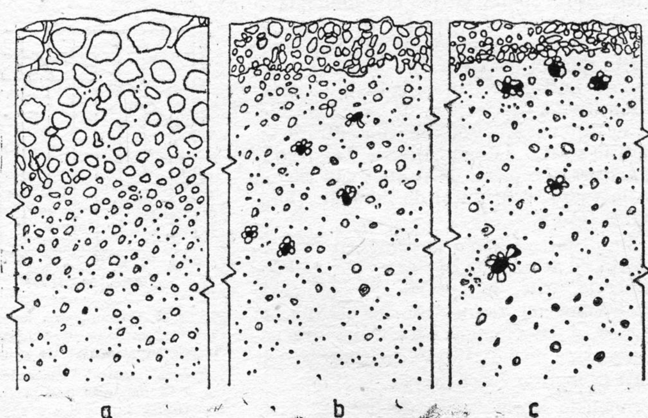


Fig. 3.17. Structura stratului de spumă:
a — spumă pelicular structurală; *b* — agregate de spumă; *c* — spumă peliculară.

Spumele peliculare sînt similare tipului agregate, au însă grosime redusă, egală cu grosimea echivalentă a cîtorva particule.

Particulele minerale ce compun spumele peliculare sînt foarte mari, cu densitate mică şi puternic hidrofobe. După aspectul vizual o spumă bună este formată din număr mare de bule mici bine mineralizate ce se descompun fără a forma bule vîscoase mari peste 5 cm, fiind cu mobilitate mare şi vîscozitate moderată. Dacă spuma formată din multe bule mărunte, puternic mineralizate, pare uscată, ea este foarte stabilă şi curăţirea secundară a concentratului într-o asemenea spumă va decurge greu.

Uneori se constată apariţia la suprafaţa spumei a unei stropiri, ce indică asupra fragilităţii spumei, urmare frecventă a excesului de spumant. O asemenea spumă este puţin încărcată, ceea ce indică unui regim de reactivi inadecvat. Caracteristic pentru o flotaţie corespunzătoare este apariţia la suprafaţa spumei a bulelor cu dimensiuni de 1—3 cm, parţial acoperite cu un film de particule minerale [2].

La reglarea procesului de flotaţie, trebuie reţinut ce spumă corespunde indicatorilor buni şi în ce condiţii are loc aceasta. Caracteristic este că spuma îşi schimbă aspectul de la începutul pînă la sfîrşitul flotaţiei, independent de faptul dacă are loc în maşini discontinui ori continui. În maşini de laborator, schimbarea aspectului spumei are loc pe parcursul recoltării, iar în maşini continui aspectul diferă funcţie de locul de recoltare. Schimbarea aspectului este legată de gradul de mineralizare a bulelor în stratul inferior de spumă şi de schimbările ce le suportă bulele în spumă.

Mineralizarea bulelor în tulbureală, extracţia mineralelor în timp, dimensiunea bulelor şi mineralizarea acestora în stratul superior de spumă variază în timp sau în funcţie de locul de colectare, aşa cum rezultă din figura 3.18.

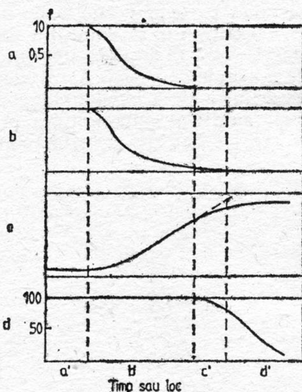


Fig. 3.18. Schimbarea caracteristicii bulelor mineralizate şi a spumei în timpul flotaţiei sau în funcţie de locul de colectare a spumei:

a — coeficient de mineralizare a bulelor în partea inferioară a stratului de spumă; *b* — viteza de extragere a mineralelor; *c* — dimensiunea bulelor în partea superioară a stratului de spumă; *d* — coeficient de mineralizare a bulelor în stratul superior de spumă; *a'* — spumă puternic floculată; *b'* — spumă poliedrică; *c'* — spumă dantelată; *d'* — spumă apoasă.

În timp variază şi forma peliculei lichide dintre bulele de aer. În legătură cu dimensiunea optimă a bulelor, aceasta rezultă din următoarele considerente de eficienţă a acestora:

— cu cît este mai puternic dispersat aerul, cu atît suprafaţa bulelor formate este mai mare şi mai multe particule se vor fixa ca monostrat pe această suprafaţă;

— la dispersarea aerului (gazului) se consumă energie; cu cît este mai puternică dispersia, cu atît costurile vor fi mai ridicate, motiv pentru care trebuie ales optimumul dispersiei;

— din numărul de bule mineralizate (adică cele acoperite cu monostrat de particule, bulele cu diametrul mai mic vor avea greutatea specifică aparentă mai mare, ceea ce se explică prin faptul că

Schimbarea mineralizării spumei în timpul decantării

Indicator	Timpul de decantare a spumei [min]			
	1	2	4	8
Conținut de solid în spumă [%]	68	40	8,2	0,15
Raportul volumelor apei și granulelor minerale în spumă	3,7	11,8	113	816
Extracția mineralului în concentrat	96	91	68	43

forța de ridicare a bulelor este direct proporțională cu diametrul lor la cub, pe cînd greutatea încărcăturii minerale ce împiedică ridicarea bulei este proporțională cu patratul acestei valori: se poate presupune că există bule mineralizate cu diametru atît de mic la care greutatea lor specifică este egală cu a tulburelii și asemenea bule nu se pot ridica cu încărcătura lor minerală.

Asemenea fenomen poate apare în tulbureala ce are un conținut ridicat de minerale puternic flotabile. Dar, la trecerea tulburelii în jurul impelerului, bulele supraîncărcate vor pierde încărcătura minerală [3].

Stabilitatea spumei. Stabilitatea spumei determină însușirile ei tehnologice. În procesul de limpezire, decantare, spuma de regulă se descompune pierzînd parte importantă de particule minerale.

Conținutul de solid din spumă (tabelul 3.4) scade mai mult decît extracția, ceea ce arată că în primul rînd din spumă se vor depune particulele de minerale de gangă. Actul elementar al descompunerii spumei este contopirea între ele a bulelor componente ale spumei. Această contopire are loc după subțierea importantă a peliculelor de apă ce separă bulele, subțiere ce are loc datorită următoarelor cauze:

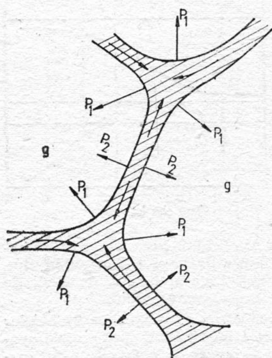


Fig. 3.19. Schema absorbției apei din sectoarele cu spumă ale triunghiului Gibbs:

g — gaz, în interiorul bulei de aer.

— curgerii sub acțiunea forței de gravitație a apei din peliculele ce separă bulele (sinerezisul spumei);

— vaporizarea apei din pelicula deseparare de la suprafața spumei către mediul înconjurător;

— adsorbția lichidului în așa-zisul triunghi a lui Gibbs (fig. 3.19). Forța capilară după care are loc tragerea peliculei către interiorul bulei este determinată de relația $P = \frac{2\sigma_{l,a}}{r}$, adică este invers proporțională cu raza r a curburii suprafeței bulei. De aceea presiunea este mai mică în sectoarele de peliculă de apă, limitate de suprafețe mai puțin curbate, decît în sectoarele cu curbură mai mare: $P_1 > P_2$. Ca rezultat în straturile de spumă apar curgeri de apă în direcția către sectoarele mai groase și are loc acumularea apei în acestea.

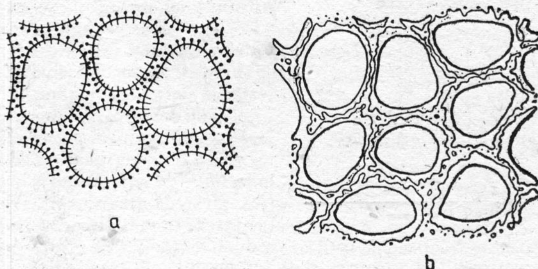


Fig. 3.20. Schema stabilizării peliculelor de apă cu reactivi spumanți (*a*) și cu particule minerale (*b*).

— în mașina de flotație asupra spumei au influență curenții de tulbureală și deplasarea spumei. Efervescența, clocotirea tulburelii sub spumă și oscilațiile în valuri ale tulburelii, favorizează scurgerea apei și deformarea peliculelor în spumă.

Tot astfel influențează și deplasarea orizontală a tulburelii în special de către palete. Rezultă deci că mulți factori tind să reducă stabilitatea spumei, să o descompună. Sînt și factori care cresc stabilitatea spumei și anume:

— adsorbția moleculelor de spumant la suprafața bulelor va crește stabilitatea acestora (fig. 3.20, *a*);

— particulele ce mineralizează bulele de aer mecanic împiedică apropierea bulelor și subțierea exagerată a peliculelor de apă ce le separ (fig. 3.20 *b*) Practica arată să particulele minerale reținute în spumă cresc stabilitatea acesteia. Acțiunea stabilizatoare a particulelor flotate crește cu cît ele sînt mai hidrofobe, ele fixîndu-se pe bule și formînd un înveliș mineral compact.

Reactivii spumanți influențează asupra stabilității spumei schimbînd structura și compoziția stratelor adsorbite la suprafața bulelor și caracterul învelișului mineral al acestei suprafețe.

Toți reactivii stabilizatori ai peliculei de apă după *P.A. Rebinder* se împart în trei grupe:

1) substanțe solubile ce prin dizolvare în apă formează soluții disperse moleculare (alcooli inferiori, terebentină ș.a.);

2) substanțe tensioactive ce formează în apă soluții coloidale ori semicoloidale; concentrîndu-se în stratele de adsorbție aceste substanțe formează structuri solide, geluri (saponin ș.a.);

3) substanțe apolare practic insolubile în apă (petrol, ș.a.).

Toți acești reactivi cresc stabilitatea spumelor, dar la dozaj în exces acționează diferit. Dacă reactivii grupei a doua chiar dozați în exces au acțiune stabilizatoare asupra spumei, reactivii primei grupe la dozaje mărite reduc brusc stabilitatea spumei, acțiune ce se explică prin faptul că concentrația în exces a moleculelor heteropolare deja nu mai crește ci scade hidratarea suprafeței bulelor, formînd un al doilea strat de adsorbție a moleculelor de spumant ale cărui grupe polare se contopesc cu grupele polare ale primului strat de molecule, iar radicalii hidrofobi vor fi orientați către apă.

Dacă la spuma formată de reactivi spumanți din prima grupă se adaugă reactiv din grupa a treia (ex. petrol) atunci stabilitatea spumei se reduce simțitor. Petrolul la dozaje mărite distruge spuma formată cu spumanți

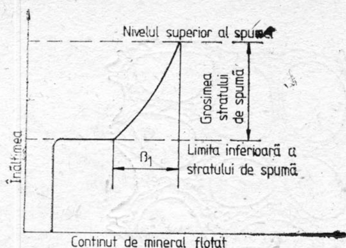


Fig. 3.21. Schimbarea conținutului de mineral flotat pe înălțimea coloanei de spumă:

β_1 — creșterea conținutului urmare a reîmbogățirii concentratului în spumă.

din prima grupă. Această acțiune a substanțelor insolubile se explică prin adsorbția lor la suprafața interioară a bulelor formînd un strat care împinge spumantul de grupa întîia către interiorul peliculei de apă.

Acțiunea reactivilor este legată și de modul cum ei acționează asupra tăriei de fixare a particulelor minerale la bula de aer. Reactivii ce amplifică tăria de fixare vor crește și stabilitatea spumei. Reactivii depresanți reducînd tăria de fixare pe bulă a particulelor flotate, facilitează înlăturarea acestor particule din spumă reducîndu-i astfel stabilitatea.

Reîmbogățirea concentratelor în stratul de spumă. Conținutul de mineral util diferă pe înălțimea coloanei de spumă, în majoritatea cazurilor într-un proces corect reglat straturile superioare de spumă vor conține mai puține particule de gangă decît stratele inferioare (fig. 3.21).

Cauza acestei reîmbogățiri este căderea particulelor de gangă din spumă, ele fiind antrenate de curenții de apă. Astfel stratele superioare sînt formate din concentratul cel mai pur. În practică uneori reîmbogățirea nu are loc, deoarece stratele mijlocii au conținut ridicat de minerale de gangă. Pentru a favoriza reîmbogățirea se iau măsuri ca:

— menținerea unui strat de spumă de grosime optimă corelată cu viteza de evacuare a spumei;

— menținerea unor condiții optime pentru creșterea vitezei descendente a particulelor de gangă în spumă. Pentru aceasta se conferă spumei o oarecare elasticitate, astfel ca între bule să rămînă canale libere pentru trecerea apei și a particulelor de gangă. În afară de aceasta, se corectează astfel regimul de reactivi pentru a obține maximum de hidrofilizare a particulelor de gangă. Mișcarea descendentă a particulelor de gangă în spumă se poate crea prin stropirea atentă cu apă a suprafeței spumei, urmare căreia crește cantitatea de apă ce se scurge între bulele de spumă și antrenează particule de gangă. Pentru obținerea concentratelor mai bogate (de ex. în operațiile de reflotare) frecvent cu ajutorul paletelor se colectează stratele superioare de spumă. În acest caz sterilele vor fi bogate. În operațiile din care rezultă sterile finale (ultimele celule de la flotația primară ori de control) tendința este de a colecta toată spuma, inclusiv stratele inferioare ce concentrează în ele granule mari de mineral util. În acest caz, calitatea concentratului va scădea, în schimb sterilele vor fi sărace. Un alt procedeu este acela al diluării tulburelii. De regulă diluția în flotație este de la 5 : 1 la 2 : 1, raport lichid : solid.

Pentru minereuri de același tip, diluția diferă puțin, iar pentru minereuri de compoziție diferită, ea diferă mult. Minereurile ce conțin gangă dură ce nu se supramacină semnificativ vor fi flotate în tulbureli dense, iar la minereurile care se șlămuiesc flotația va avea loc în tulbureli diluate.

Flotația în tulbureli dense are avantajul consumului redus de apă, productivități mărite ale mașinilor de flotație, consum mai redus de reactivi spumanți, regulatori de mediu și dezavantajul că spuma este mai impurificată cu elemente de gangă.

Pe măsura diluării tulburelii scade extracţia şi creşte calitatea concentratului.

De aici concluzia că la flotaţia primară trebuie să se lucreze cu tulbureli mai dense, iar la reflotări cu diluţii mai mari.

Descompunerea spumelor de flotaţie. După evacuarea din maşina de flotaţie este de dorit ca spuma să se descompună. Este însă greu de ales un asemenea regim de reactivi care să asigure şi o flotaţie eficientă şi o spumă care să se spargă uşor. Stabilitatea spumei va fi ridicată în special pe seama conţinutului de şlamuri din aceasta.

Pentru spargerea spumei frecvent se folosesc procedee fizico-chimice.

Procedeul fizic principal îl constituie spargerea mecanică a spumei cu jeturi puternice de apă, ori trecerea acestora prin conuri de îngroşare, centrifuge sau tratarea spumei cu ultrasunete.

Dintre procedeele fizico-chimice de spargere a spumei se practică dozarea de reactivi (acizi, spumanţi din grupa întîi ş.a.).

Forţa tensiunii superficiale ce apare la limita de separare dintre spumă şi o suprafaţă acoperită cu teflon poate fi folosită pentru spargerea spumei.

Dintre materialele sintetice, compuşii fluorului şi etanului (teflon, tarfelon) se deosebesc prin valoarea redusă a tensiunii superficiale, necesară pentru umectarea suprafeţei şi egală cu 18,5 din / cm pentru teflon comparativ cu 40 din / cm pentru policlorură de vinil. Procedeul de spargere constă în trecerea spumei printr-o barieră acoperită cu teflon ori tarfelon. Bariera poate fi sub formă de jgheab prevăzut cu site din teflon. Spuma se sparge, urmare trecerii prin aceste site.

O altă variantă ar fi folosirea unui impeler acoperit cu teflon.

Partea a doua. REACTIVI DE FLOTAȚIE

4. CLASIFICAREA ȘI FORMELE DE ACȚIONARE A REACTIVILOR DE FLOTAȚIE

4.1. Clasificarea reactivilor de flotație

Flotabilitatea mineralelor este determinată de hidrofobitatea lor ridicată, respectiv umectare redusă de către apă. Cu cît este mai redusă polaritatea suprafeței minerale, cu atît umectarea este mai redusă. Asemenea substanțe precum cărbunii, grafitul, sulful, molibdenita ș.a. posedă o pronunțată flotabilitate naturală, însă procesul de flotație rareori se poate baza pe flotabilitatea naturală a mineralelor. Pentru ca flotația să poată avea loc este necesar ca tensiunea de adeziune dintre particule și bule să depășească efectele greutății și aceasta poate avea loc dacă:

— mineralul este suficient de hidrofob ca bulele de aer să adere îndepărtînd apa de la suprafața mineralului;

— bulele de aer care ajung la suprafață pot să țină particulele minerale în stratul de spumă numai dacă aceasta este stabilă, altfel bulele ies la suprafață și cad înapoi în pulpă.

Pentru a realiza aceste condiții este necesar să se folosească numeroase substanțe chimice sub formă de reactivi de flotație al căror rol este:

— să facă suprafața mineralului neudabilă;

— să prevină alte minerale ca să devină neudabile;

— să formeze o spumă stabilă (dar nu prea stabilă).

Reactivii de flotație, în funcție de rolul lor, se împart în două clase:

1) prima clasă cuprinde reactivii spumanți, care reglează gradul de dispersare a aerului în tulbureală și stabilitatea spumei prin reducerea tensiunii superficiale a apei; acești reactivi își au acțiunea în special la interfața aer—apă;

2) a doua clasă cuprinde reactivii care reglează flotabilitatea mineralelor prin schimbarea valorii energiei superficiale libere la interfața solid—apă și solid—aer; această clasă de reactivi se împarte în două grupe:

— prima grupă cuprinde reactivii colectori, care prin adsorbție la suprafața unor minerale le crește flotabilitatea; colectorii hidrofobizează particulele minerale, asigurînd astfel alipirea lor la bulele de aer;

— a doua grupă cuprinde reactivii modificatori — depresanți, activanți, regulatori de mediu.

Rolul depresanţilor este de a împiedica colectorii să faciliteze flotaţia unor minerale, al activanţilor de a anihila acţiunea depresanţilor şi de a facilita acţiunea colectorilor cu mineralele dorite a se flota, iar a regulatorilor de mediu de a regla acţiunea depresanţilor, activanţilor, colectorilor etc.

Rolul regulatorilor de mediu este, de asemenea, de a forma alcalinitatea şi aciditatea necesară, de a regla compoziţia ionică şi *p*H-ul tulburelii, de a dispersa şi coagula şlamurile.

Reactivii de flotaţie intră în acţiune nu numai cu suprafeţele interfazice, ci şi cu substanţele dizolvate în mediu apos şi de asemenea, între ei, formînd noi compuşi [35].

Rezultatul fizic al acţiunii reactivilor şi produselor reacţiilor acestora este: schimbarea energiei libere interfaciale, acţiunea stratului electric dublu asupra bulei de aer şi particulelor şi de asemenea schimbarea energiei de atracţie London van der Waals.

Clasificarea reactivilor prezentaţi mai sus ţine seama de acţiunea reactivilor de flotaţie.

Denumirea de spumant este adoptată de toţi autorii. Reactivii colectori sînt numiţi de unii autori „colectori" sau „promotori", pe cînd alţii mai puţini la număr prin denumirea de „promotor" înţeleg activanţii. Unii autori folosesc termenul „modificatori" pentru grupa ce cuprinde activanţii şi depresanţii [39].

Unul şi acelaşi reactiv poate aparţine la mai multe grupe. Astfel uleiurile şi substanţele organice solubile sînt nu numai spumanţi ci şi colectori, pentru unele minerale. Depresantul unui mineral poate fi activant pentru altul; de exemplu, sulfura de sodiu depresant pentru galenă este activant pentru anglezit.

Importanţă deosebită are concentraţia reactivului. Pentru formarea unei pelicule monomoleculare trebuie foarte puţini colectori ori activant, iar pentru a împiedica formarea peliculei de colector se cere o cantitate redusă de depresant.

Unii autori pentru a sublinia acţiunea depresantă a sărurilor metalelor grele prezente în minereuri ori apă le-au denumit otrăvuri sau toxine. Acţiunea lor este anihilată, urmare dozării alcaliilor ca, var, sodă care precipită aceste săruri sub formă de carbonaţi, sulfaţi.

Din acest motiv, *A.M. Gaudin* a numit reactivii alcalini ca „antitoxine". Reactivii alcalini au rol nu numai de a precipita sărurile, ci acţionează pentru: a) încetinirea descompunerii spontane a xantaţilor; b) au acţiune depresantă asupra multor sulfuri; c) acţionează asupra eficienţei acţiunii de depresare a cianurilor.

Unii reactivi acţionează asupra gradului de peptizare a mineralelor de gangă fin măcinate, de aceea sînt numiţi dispersanţi sau pieptizanţi. Se consideră că ei permit să se obţină concentrate mai curate, deoarece reduc probabilitatea aderării particulelor de gangă la particulele de sulfuri.

Către toţi reactivii se ridică pretenţii privind:

— selectivitate în acţiune asupra mineralelor de separat;

— eficacitate cu privire la mineralul de extras;

— păstrarea acţiunii în limitele granulaţiilor minime şi maxime ale mineralului ce trebuie extras;

— cost redus, accesibilitate şi comoditate în folosire (uşurinţă în păstrare, solubilitate bună în apă, lipsa mirosului pătrunzător, lipsa toxicităţii etc.);

— stabilitate şi reversibilitate a acţiunii, păstrarea proprietăţilor în condiţii diferite şi, de asemenea, posibilitatea înlăturării de pe suprafaţa mineralelor în cazul trecerii la alte operaţii din schema tehnologică la care se folosesc alţi reactivi.

4.2. Formele de acţionare a reactivilor cu suprafaţa mineralelor şi bulele de aer

Elementele structurale ale mineralelor (atomi, ioni sau molecule) se repartizează ordonat în reţeaua cristalină, conferind acestora proprietăţi specifice.

Legăturile atomice (covalentă, metalică) şi cea ionică sînt legături chimice stabile, pe cînd legătura moleculară este mai puţin stabilă şi cristalele cu reţele moleculare se descompun mai uşor sub influenţa forţelor mecanice. De exemplu, stabilitatea legăturii de hidrogen depinde de gradul de electronegativitate (adică de capacitatea de a asocia electroni) a atomilor în interacţiune. Legătura de hidrogen, în unele cazuri, joacă un rol deosebit în acţiunea reactivilor cu mineralele. Într-un mineral pot exista mai multe tipuri de legături care în procesul de concasare-măcinare se descompun, formînd noi suprafeţe. Proprietăţile fizico-chimice ale acestor suprafeţe, cum ar fi capacitatea de acţiune cu apa şi aerul, vor fi determinate de caracterul şi numărul de legături descompuse în procesul de concasare şi măcinare. Dacă la descompunerea cristalului se rup legături puternice polare, atunci capacitatea de acţiune a suprafeţei cu moleculele polare ale apei va fi mare, iar cu moleculele nepolare va fi mică. În acest caz moleculele de apă vor fi atrase de suprafaţa mineralului şi-l vor uda bine (suprafaţa este hidrofilă). Energia superficială la interfaţa mineral-aer este mai mare decît la interfaţa mineral-apă.

Dacă la descompunerea cristalului are loc ruperea legăturilor slabe, atunci suprafaţa nepolară formată va atrage slab apa şi va acţiona mai puternic cu aerul, suprafaţa devenind mai hidrofobă. Astfel se explică hidrofobitatea grafitului, sulfului etc. Interacţiunea suprafeţelor minerale cu moleculele sau ionii mediului înconjurător, inclusiv cu reactivii de flotaţie, este determinată nu atît de caracterul cît de numărul legăturilor descompuse la măcinare. Descompunerea mineralelor prin măcinare nu are loc strict după planul de clivaj, planurile de descompunere a mineralelor fiind neregulate şi cu multe macro, microcrăpături şi pori. Datorită acestui fapt, diferite elemente structurale ale cristalelor repartizate în diferite părţi ale suprafeţei formate vor avea o diferită stabilitate de legătură cu reţeaua mineralului şi o saturaţie diferită, fapt pentru care cu cît ionii sau atomii vor fi mai puţin saturaţi, cu atît ei vor intra în acţiune cu mediul înconjurător. Neomogenitatea suprafeţei mineralelor are influenţă hotărîtoare asupra procesului de flotaţie. În cazul sulfurilor şi a unor oxizi care sînt şi semiconductori, neomogenitatea proprietăţilor superficiale este cauza apariţiei unor reacţii de oxido-reducere la interfaţa solid-lichid, potenţialul redox fiind factor hotărîtor în schimbarea compoziţiei ionice, moleculare, a fazei lichide, precum şi determinant pentru fixarea reactivilor colectori [10].

Impurităţile din minerale chimice izomorfe şi mecanice (incluziuni ale altor minerale), defectele de structură mecanică ale suprafeţei minera-

lelor, cît și neuniformitățile geometrice ale suprafeței sînt regiuni cu energie liberă mărită, care determină în mod hotărîtor adsorbția reactivilor și comportarea particulelor în flotație.

Modificările secundare, cum ar fi învelișurile ce se formează pe minerale în zonele de îmbogățire secundară și în zonele de oxidare, creează greutăți în procesul de flotație.

Sub acțiunea oxigenului din aer, și a apei în procesul de extragere, transport, sfărîmare, măcinare, au loc modificări ale compoziției și structurii mineralelor, modificări a căror caracter depinde de proprietățile minereului, a mineralelor asociate, oxidarea sulfurilor, de exemplu, fiind influențată de diferențele de potențial ale mineralelor, sulfura cu potențial mai pozitiv oxidîndu-se mai încet. Oxidarea conduce la modificarea compoziției și structurii suprafeței sulfurii, fapt ce influențează proprietățile de flotație. Suprafața proaspăt formată a sulfurilor, metalelor native și altor minerale, în momentul formării, nu este hidrofobă. Sorbția de scurtă durată a oxigenului poate face ca suprafața mineralului într-o oarecare măsură să devină hidrofobă. După sorbție are loc acțiunea chimică a oxigenului cu suprafața sulfurii, urmată de oxidarea acesteia și reducerea unghiului de contact.

Apa prin ionii prezenți în ea, acționează cu diferiți ioni superficiali ai mineralului și drept urmare unii ioni ai mineralului trec în soluție în cantități diferite, iar suprafața mineralului capătă sarcină electrică de semn contrar ionilor ce au trecut în soluție. Încărcarea suprafeței are loc, de asemenea, și în cazul adsorbției preferențiale din soluție a ionilor de un anumit semn. Sarcina electrică a suprafețelor și determinanții ei (potențialele electrochimic și electrocinetic) influențează interacțiunea reactivilor cu mineralele, valoarea potențialului zeta caracterizînd gradul de necompensare cu contraioni a sarcinii electrice a suprafeței mineralului și prin urmare posibilitatea compensării cu ioni ai colectorului, în cazul cînd sorbția acesuia nu este sorbție de schimb.

Suprafețele minerale cu sarcină electrică mare atrag puternic dipolii apei, formîndu-se un strat hidratat la suprafața mineralului. Înlăturarea dipolilor apei de pe suprafața mineralului de către ionii reactivilor are loc numai cînd aceștia se fixează mai puternic pe mineral.

Sarcina electrică negativă împiedică adsorbția pe mineral a anionilor și facilitează adsorbția cationilor. Sarcina pozitivă are acțiune contrarie.

În cazul chemosorbției ori reacției chimice eterogene, sarcina suprafeței nu influențează mult adsorbția, deoarece legăturile chimice sînt mai puternice decît cele electrostatice.

Acțiunea reactivilor în procesul de flotație constă în fixarea lor la suprafața mineralelor sau a bulelor de aer. Fixarea reactivilor, atît pe minerale cît și pe bulele de aer, are loc prin adsorbția lor la limitele de separare a fazelor. Ca rezultat al reacției chimice, reactivul formează cu mineralul o nouă fază sub formă de pelicule. Grosimea peliculelor depinde de concentrația reactivului în soluție și de timpul de contact cu mineralul. Reactivii pot, de asemenea, să acționeze între ei, formînd suspensii coloidale ce se pot depune pe minerale, modificîndu-le însușirile. Condiția principală pentru fixarea peliculelor este apropierea parametrilor structurali ai mineralului și precipitatelor.

a. **Fixarea reactivilor pe minerale sub forma compușilor superficiali.** Fixarea reactivilor pe minerale sub forma compușilor superficiali are loc la flotația diferitelor substanțe în cele mai diferite condiții, compușii superficiali deosebindu-se de cei volumici, ei neformînd o fază independentă

deoarece ionii sau atomii rețelei cristaline a mineralului, ce participă la formarea lor, consumă pentru aceasta numai o parte din energia de legătură, rămînînd în continuare legați de alți ioni sau atomi ai rețelei.

Compușii superficiali sînt considerați ca radicali fixați într-un mod ori altul de suprafață ce există numai împreună cu ea.

Procesul de formare a compușilor superficiali, după natura forțelor ce acționează, se poate caracteriza ca adsorbție chimică. În cazul formării compușilor chimic superficiali, pe rețeaua cristalină a mineralului se pot fixa nu numai ioni ce nu fac parte din compoziția mineralului ci și cei care se deosebesc de ionii mineralului după dimensiuni și chiar configurație. Așa este cazul cu ionii de xantogenat fixați chimic la suprafața sulfurilor (de exemplu, galena), cu toate că se deosebesc de ionii rețelei acestor minerale atît prin compoziția chimică, cît și prin dimensiuni și configurație.

Conform concepțiilor mai vechi, acțiunea reactivilor cu suprafața mineralelor este determinată de produsul de solubilitate al compusului format la fixare, trebuind ca produsul de solubilitate al acestuia să fie mai mic decît al mineralului. Datele experimentale, într-o serie de cazuri, nu au confirmat această concepție. Așa de exemplu *D.A. Svedov* arată că solubilitatea xantatului de fier format pe pirită este foarte mică și se deosebește de solubilitatea xantatului de fier format volumetric. Fixarea reactivilor de flotație are loc în unele cazuri, cu toate că produsul de solubilitate a compusului format de reactivi cu cationul mineralului este mare și depășește produsul de solubilitate a mineralului [2].

În multe cazuri compușii superficiali formează un strat monomolecular dar, așa cum s-a stabilit, pe diferite sectoare ale suprafeței în anumite condiții se formează mai multe strate. Formarea compușilor superficiali în condițiile flotației frecvent are loc sub forma unei adsorbții ionice de schimb.

b. **Stratele ca formă de fixare a reactivilor la suprafața mineralelor.** La acțiunea mineralelor cu reactivii, în frecvente cazuri se constată formarea pe mineral a stratelor cu compoziție diferită. Grosimea lor este așa de mare încît uneori se poate observa vizual. Neomogenitatea suprafeței mineralelor influențează formarea stratelor. Formarea produșilor insolubili, ca urmare a reacțiilor ce au loc, pe faza solidă are loc nu sub forma unui strat continuu, ci, pentru început, în unele puncte de unde se poate extinde. Stabilitatea stratului față de acțiunea mecanică precum și tăria legăturii stratului la suprafața mineralului, sînt necesare pentru hidrofobizarea suprafeței mineralelor. Tăria legăturii depinde de densitatea stratului și de raportul structural cu rețeaua cristalină a mineralului, stratele legate structural cu mineralul au o legătură bună cu acesta. Mai slab se mențin pe minerale stratele sub formă de lipituri cu structură afînată.

La o suficientă cantitate de reactiv fixat, stratele polimoleculare pot exista la suprafață, cînd cantitatea de reactiv este chiar mai mică decît cea necesară pentru formarea unui strat monomolecular. De aici caracterul mozaical al fixării reactivilor. Formarea stratelor polimoleculare este de neevitat atunci cînd cantitatea de reactiv fixat depășește pe cea necesară pentru un strat monomolecular [37].

c. **Fixarea reactivilor la suprafața bulelor de aer.** Purtătorul energiei superficiale libere la interfața apă-aer este stratul monomolecular al moleculelor de apă. Moleculele stratului interfacial sînt foarte mobile, ar loc schimbul continuu între aceste molecule și cele din volumul lichidului.

Introducerea în apă a substanţelor superficiale active conduce la concentrarea lor la interfaţa apă-aer, procesul fiind o formă de adsorbţie fizică. Adsorbţia la interfaţă apă-aer a substanţelor eteropolare prezintă un deosebit interes pentru flotaţie.

În cazul flotaţiei, concentraţia de substanţe tensioactive adsorbite la interfaţa apă-aer este redusă şi moleculele acestor substanţe sînt răspîndite la distanţă una de alta, ceea ce nu permite acţiunea dintre radicalii hidrocarburici, fapt pentru care se presupune că orientarea lor la suprafaţa apei nu este perpendiculară, ci în planul stratului superficial sau sub un oarecare unghi faţă de acesta. Ca rezultat al interacţiunii dintre grupele polare ale moleculelor de subtanţe tensioactive şi dipolii apei, aceştia din urmă hidratează aceste grupe, creînd în jurul lor un fel de carcasă care asigură o anumită rigiditate stratului superficial de adsorbţie, consolidînd acest strat.

Stabilitatea stratului de adsorbţie al substanţelor tensioactive este însă micşorată de mişcarea termică şi marea mobilitate a moleculelor din stratul superficial.

5. REACTIVI SPUMANŢI

5.1. Proprietăţile spumanţilor şi mecanismul lor de acţionare

Pentru realizarea procesului de flotaţie trebuie să dispunem de o mare suprafaţă lichid-aer la care are loc aderarea mineralelor. Spuma realizată prin agitarea tulburelii ori prin injectarea de aer, măreşte considerabil suprafaţa de separaţie lichid-aer, însă această suprafaţă este greu de menţinut deoarece ea corespunde unei mari energii superficiale. Energia superficială, fiind produsul dintre suprafaţa de separaţie între două faze şi tensiunea superficială, este o formă de energie potenţială. Deoarece conform celui de al doilea principiu al termodinamicii, energia potenţială a unui sistem tinde către minimum, rezultă că şi energia superficială tinde şi ea către minimum. În consecinţă, pentru a menţine o suprafaţă de separaţie lichid-aer mărită, adică pentru a menţine bulele de aer create, este necesar să se realizeze o micşorare a tensiunii superficiale a lichidului. Aceasta se realizează cu ajutorul spumanţilor care, adăugaţi în mici cantităţi în tulbureală, micşorează tensiunea superficială a apei şi permit astfel formarea şi menţinerea spumei [38].

Spumanţii sînt substanţe tensioactive capabile să se adsoarbă instantaneu la interfaţa apă-aer şi să reducă tensiunea superficială (fig.5.1).

Rolul principal al spumanţilor este de a creşte dispersitatea bulelor de aer din tulbureală şi de a creşte stabilitatea spumei, saturată cu particule de mineral flotat.

Acţiune spumantă posedă substanţele organice şi electroliţii anorganici. Pentru flotaţia mineralelor se folosesc în principal substanţele organice.

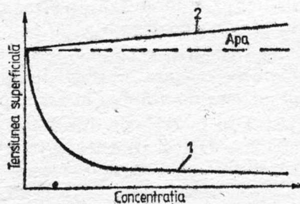


Fig. 5.1. Schimbarea tensiunii superficiale a apei: *1* — caracteristică pentru substanţe tensioactive cu însuşiri spumante; *2* — caracteristică pentru substanţe anorganice (electroliţi).

Formarea şi menţinerea spumei este posibilă şi în cazul dozării substanţelor netensioactive (alcool diacetonic, acetolul, alcool etilic) dar numai în prezenţa particulelor solide, deci se formează spume trifazice. Substanţele netensioactive constituie o nouă clasă de spumanţi, puţin studiată [39].

Spumanţii folosiţi în practică sînt substanţe tensioactive, eteropolare, ce se

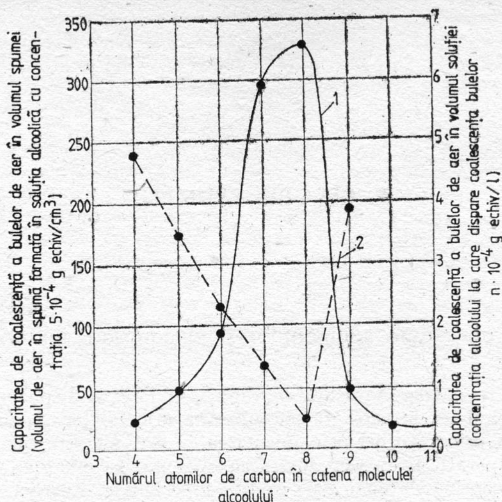


Fig. 5.2. Influenţa lungimii radicalului hidrocarburic a alcoolului asupra capacităţii de coalescenţă a bulelor de aer.

absorb la interfaţa apă-aer. Ei sînt formaţi din radicalul hidrocarburic şi grupa polară (nedisociabilă ori slab disociabilă —OH).

Alcoolii cu patru atomi de carbon nu spumează. Nu posedă proprietăţi de spumare şi alcooli cu numărul de atomi de carbon peste 8, nefiind solubili, în acest caz predominînd acţiunea radicalului hidrocarburic. Alcoolii cu 5—8 atomi de carbon sînt buni spumanţi.

Există un maximum clar al activităţii superficiale şi spumante a reactivilor cu lungime diferită a radicalului hidrofob alifatic; acest maximum este diferit şi funcţie de grupele polare ale reactivului. Relaţia dintre grupe alchilice ale alcoolului, volumul spumei şi concentraţia spumei rezultă din figura 5.2.

Din figură rezultă de asemenea că în soluţii de alcooli ce posedă însuşiri spumante maxime la concentraţii reduse (pînă la 3 mg/l) la interraţa aer-lichid se formează un strat relativ dens de molecule de spumant ce practic previne coalescenţa bulelor [40].

Însuşirile spumante şi capacitatea de anticoalescenţă a alcoolului creşte pe măsura creşterii lungimii radicalului alifatic şi după alura curbelor atinge maximum în zona propil şi a amilciclohexanolului.

Din încercările diferitelor clase de substanţe organice cu aceeaşi grupă polară —OH şi diferiţi radicali hidrocarburici, a rezultat că radicalul este determinant în formarea bulelor cu stabilitate maximă. Adsorbţia moleculelor heteropolare la interfaţa apă-aer este cu atît mai pronunţată cu cît este mai lung radicalul apolar şi în mod similar reducerea tensiunii superficiale. De aceea la început cu creşterea radicalului apolar creşte spumare (partea stîngă a curnei *1* din fig. 5.2). După atingerea anumitei valori critice a radicalului începe asociaţia reciprocă a moleculelor şi moleculele

heteropolare cu radical hidrofob scurt nu se vor contopi reciproc ca urmare a hidratării grupelor polare. Pe măsura creşterii lungimii radicalului apolar forţele de legătură vor creşte şi vor conduce la formarea agregatelor de molecule care posedă o mai redusă activitate superficială şi acţiunea lor spumantă se reduce (partea dreaptă a curbei 1 din fig. 5.2).

Pentru practica flotaţiei este de dorit ca spumanţii să nu posede proprietăţi colectoare, de aceea grupele polare nu trebuie să fie solidofile.

Este de dorit ca substanţele folosite ca spumanţi să posede o activitate superficială moderată şi suficientă solubilitate în apă. Activitatea superficială se caracterizează prin raportul dintre schimbarea energiei libere superficiale la interfaţa apă-aer şi schimbarea concentraţiei de echilibru a substanţei în volumul soluţiei

$$\left[a = \frac{d\sigma}{dc}\left[\frac{\text{erg/cm}^2}{\text{mol/l}}\right]\right]$$

unde: a este activitatea superficială;
σ — energia specifică superficială, erg/cm^2;
c — concentraţia de echilibru a substanţei tensoactive în volumul soluţiei, mol/l;

Spumanţii trebuie să asigure o reducere însemnată a tensiunii superficiale a apei în limite reduse de concentraţie.

Spumantul este adsorbit la suprafaţa bulelor de aer, pe care le îmbracă cu un înveliş extrem de subţire, imprimîndu-le totodată o oarecare elasticitate necesară stabilităţii, stabilitate care creşte şi în funcţie de mineralizarea lor cu particule minerale.

Cantitatea de reactiv adsorbită la suprafaţa bulelor de aer este dată de relaţia *Gibs*, din care rezultă că adsorbţia pozitivă are loc numai dacă $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, condiţie esenţială pe care o îndeplinesc toţi spumanţii, iar adsorbţia este cu atît mai intensă cu cît valoarea absolută a lui $\frac{d\sigma}{dc}$ a spumantului considerat este mai mare.

Ca urmare a faptului că molecula oricărui spumant are o parte polară hidrofilă şi o parte nepolară hidrofobă, se deduce că moleculele de spumant adsorbite la suprafaţa bulelor de aer se orientează cu partea polară spre tulbureală (apă) şi cu partea nepolară spre aer. Printr-o astfel de orientare se realizează o micşorare a energiei libere superficiale.

Prin această orientare capetele polare ale moleculei de spumant se vor hidrata de către dipolii apei, formîndu-se un înveliş de apă care va reduce coalescenţa bulelor de aer, lucru demonstrat şi de faptul că adăugînd spumant se realizează bule de dimensiuni mici. De asemenea, spumantul va reduce viteza de ridicare a bulelor, urmare a faptului că bulele îşi păstrează mai bine forma sferică în prezenţa spumantului.

Variaţia tensiunii superficiale cu concentraţia exprimată prin raportul $d\sigma / dc$ din relaţia lui Gibs, raport numit şi activitate superficială, depinde de natura grupei polare şi lungimea catenelor hidrocarburice în moleculă. Pentru substanţele aceleiaşi serii omoloage, activitatea superficială după regula lui *Traube-Duclaux* creşte de 3,2 ori la creşterea lungimii catenei hidrocarburice cu o grupă $= CH_2$. La acelaşi număr de atomi în catena hidrocarburică, acizii carbonici posedă o mai mare activitate superficială decît alcoolii.

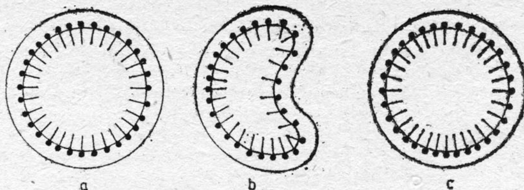


Fig. 5.3. Mecanismul stabilizării bulei de aer acoperită cu un strat de spumant şi supusă deformării parţiale: *a* — bula anterior deformării (densitatea stratului de absorbţie şi tensiunea superficială sînt egale pe toate sectoarele suprafeţei); *b* — parte din suprafaţa bulei este deformată şi supusă întinderii (densitatea stratului de absorbţie pe stratul deformat este mai redusă, ceea ce a mărit tensiunea superficială şi a crescut rezistenţa bulei); *c* — bula a căpătat forma iniţială.

Proprietăţi spumante bune posedă substanţele cu catene liniare. Solubilitatea substanţelor aceleiaşi serii omoloage scade de circa 3 ori la creşterea lungimii catenei hidrocarburice cu o grupă = CH_2. Substanţele cu catena lungă cu toate că posedă activitate superficială ridicată, fiind foarte puţin solubile în apă, nu pot fi folosite drept spumanţi. Substanţele eteropolare, cu număr redus de atomi de carbon în catenă, de asemenea, nu pot fi folosite ca spumanţi datorită activităţii superficiale reduse.

Creşterea dispersării bulelor în tulbureală rezultă ca urmare a unei mai bune dispersări a aerului şi a reducerii contopirii bulelor în tulbureală. Adaosul unor doze mici de spumant reduce tensiunea superficială cu 1—2 din/cm, ceea ce este suficient pentru ruperea peliculei de apă, respectiv pentru mărunţirea bulelor de aer. Moleculele de spumant adsorbindu-se pe bulele de aer vor creşte stabilitatea stratelor de hidraţi, urmare faptului că grupa hidrofilă este orientată către faza lichidă şi acţionează activ cu faza lichidă, ceea ce împiedică descompunerea bulelor la ciocnirea acestora.

În prezenţa spumantului contopirea bulelor are loc cînd apropierea lor este mai mare decît în absenţa spumantului (fig. 5.3.).

Dozaje reduse de spumant previn contopirea bulelor şi în domeniul de dozaje practicate în flotaţie coalescenţa bulelor are loc numai la o foarte mare apropiere a acestora [18]. S-a stabilit însă că spumantul previne contopirea numai a acelor bule care nu se deosebesc pregnant după dimensiuni.

În figura 5.4 se prezintă influenţa concentraţiei diferitelor substanţe tensioactive asupra dimensiunii medii a bulelor, din ca-

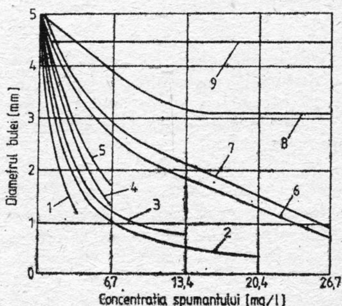


Fig. 5.4. Influenţa concentraţiei diferitelor substanţe tensioactive asupra dimensiunii bulelor:

1 — alcool octilic; *2* — terpineol; *3* — ulei de pin; *4* — alcool hexilic; *5* — alcool amilic; *6* — crezol; *7* — laurilamină; *8* — acid oleic; *9* — xantogenat.

re rezultă că spumanţii reduc dimensiunea bulelor, dar acţiunea este diferită la diferiţi reactivi.

În practică se folosesc spumanţi ce conţin 5—8 atomi de carbon în catenă şi au solubilitatea în limitele 5—0,2 g/l. Este de dorit ca moleculele spumanţilor să nu disocieze.

Această cerinţă este necesară, deoarece grupele polare disociate de regulă sînt solidofile (exemplu: —COOH, —NH_2HCl) şi de aceea spumanţii cu asemenea grupe au şi proprietăţi colectoare, ceea ce este de nedorit şi apoi faţă de asemenea substanţe schimbarea *p*H-ului creşte brusc capacitatea de spumare.

Într-o măsură suficientă, această cerinţă este îndeplinită de spumanţii ce posedă grupa polară OH.

Spuma formată la flotaţie trebuie să posede stabilitate, deoarece la spargerea rapidă a bulelor, particulele minerale se vor scufunda.

O spumă prea stabilă nu este dorită deoarece se transportă greu, iar concentratele se reflotează greu. Practic se recomandă spume cu timp de existenţă a bulelor de 10—60 s.

Spumantul asigură bulelor durabilitate din următoarele motive:

— împrejurul grupelor polare a spumantului se formează un strat de hidrat;

— moleculele spumantului împiedică evaporarea apei;

— stratul de adsorbţie a spumantului creşte elasticitatea bulei, drept urmare rezistenţa la distrucţie creşte.

Spumanţii trebuie să împiedice coalescenţa bulelor şi să crească stabilitatea spumei.

În prezenţa spumantului coalescenţa se reduce deoarece aceasta adsorbindu-se la interfaţa lichid-gaz formează un strat orientat de molecule a căror capăt polar este hidratat de dipolii apei. Acest strat hidratat împiedică coalescenţa şi permite să se păstreze în tulbureală bule mici. În prezenţa spumanţilor, bulele devin mai dure şi îşi păstrează mai bine forma sferică a cărei viteză de ridicare este mai redusă.

Creşterea elasticităţii bulelor se datoreşte faptului că adsorbţia spumantului este însoţită de reducerea tensiunii superficiale la interfaţa gaz-lichid.

Tensiunea superficială este cu atît mai mare cu cît este mai mică concentraţia de spumant la interfaţă. În cazul unei alungiri instantanee a bulei, concentraţia spumantului în zona de alungire şi grosimea filmului de apă se reduc. Aceasta conduce la creşterea tensiunii superficiale şi împiedică alungirea în continuare.

Viteza de echilibru a densităţii stratului de adsorbţie în zona de alungire după deformarea bulelor depinde de concentraţia spumantului în soluţie.

La concentraţii ridicate echilibrarea densităţii stratului are loc repede, adică acţiunea stabilizantă este redusă, fapt pentru care soluţiile saturate nu spumează. În cazul unor concentraţii foarte reduse rezistenţa spumei de asemenea scade deoarece la concentraţii reduse tensiunea superficială a soluţiei se deosebeşte puţin de tensiunea superficială a apei, fapt pentru care şi schimbarea tensiunii superficiale la alungirea bulei este redusă.

Toate sistemele de spume sînt instabile deoarece distrugerea lor duce la o reducere substanţială a energiei libere superficiale [36].

Prezenţa în spumă a particulelor solide influenţează rezistenţa, durabilitatea ei. Nu toate mineralele însă cresc durabilitatea, ci numai cele flotabile, deoarece mineralele netratate cu colector sînt udate de către apă,

nu aderă la interfața gaz-apă și cad în jos, între pereții bulelor. Distrugerea stratului de spumă are loc ca urmare a două procese: coalescența bulelor ce se află sub stratul de spumă și spargerea bulelor aflate în stratul de spumă.

Ca urmare a coalescenței, dimensiunea bulelor crește pe măsură ce ne apropiem de limita superioară a stratului de spumă.

Particulele care au aderat pe bulă și au unghiul de contact sub 90° împiedică ambele procese de coalescență și de aceea cresc stabilitatea spumei, deoarece are loc o ascensiune capilară a lichidului între particulele aderate la bule, care vor reține apa și astfel se evită distrugerea spumei.

Între temperatură și formarea spumei este o legătură directă. La temperatură ridicată, volumul și stabilitatea spumei se reduc.

Numeroase experimentări au stabilit și acțiune hidrofobizantă a spumanților asupra mineralelor [2, 8, 18, 36]. Acțiunea colectoare a spumanților se manifestă prin creșterea vitezei de aderare și a tăriei de fixare a mineralelor pe bule, determinate de o serie de factori.

1. Moleculele de spumant în anumite condiții se fixează cu grupele polare pe suprafața mineralelor acționînd ca și colectorii. Aceasta se referă spre exemplu la spumanții cu grupa carboxilică și uneori la cei cu sulfogrupă (alchilarilsulfonați).

Chiar și grupele hidroxil ale alcoolilor uneori datorită forțelor Van der Walls, se fixează la suprafața mineralelor natural hidrofobe ușor oxidate (sulf, cărbune).

2. Moleculele de spumant cu moleculele sau ionii colectorilor pot forma complecși ce amplifică acțiunea colectoare (fig. 5.5).

În afară de aceasta este posibilă și fixarea independentă a spumantului ce conduce la reducerea hidratării suprafețelor. De obicei se consideră că alegerea consumului optim de spumant constă în stabilirea condițiilor optime de spumare și că tipul de spumant nu are un rol esențial. S-a demonstrat practic că spumantul are și acțiune colectoare, activează flotația unor minerale, acțiune ce este determinată de compoziția și concentrația colectorului, spumantului, de însușirile mineralului și altor condiții de flotație.

În practica flotației sulfurilor de regulă se folosesc minimum 2 spumanți și 2 colectori.

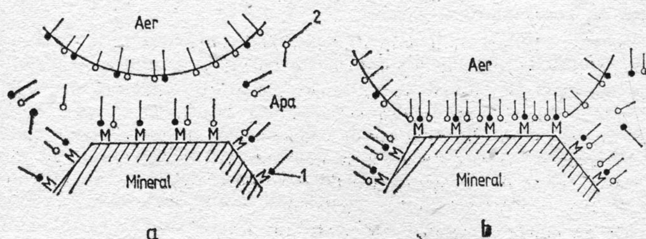


Fig. 5.5. Schema agregării colectorului și spumantului la interfețele fazelor după Leja (*a*) și Schulman (*b*):
1 — colector; *2* — spumant; *M* — metal.

Unul din spumanţi asigură obţinerea spumei cu însuşirile fizice dorite, iar celălalt acţionează împreună cu colectorul asigurînd desfăşurarea procesului de flotaţie. Mecanismul acţionării spumantului constă în faptul că la adsorbţia comună cu colectorul favorizează apariţia microbulelor la suprafaţa mineralului [41].

3. Spumanţii cresc stabilitatea de fixare a bulelor pe particulele minerale, reducînd presiunea capilară în bule, aceasta fiind în relaţie directă cu valoarea tensiunii superficiale. Prin urmare se reduce presiunea asupra suprafeţei de aderare, respectiv se reduce forţa de desprindere a bulei de particulă.

4. Reactivii spumanţi în unele cazuri pot creşte dispersia colectorului în apă ce creşte acţiunea colectoare a acestuia.

Acţiunea spumanţilor depinde în primul rînd de compoziţia, structura moleculelor şi de concentraţia lor în apă. Pe lîngă aceştia mai sînt şi alţi factori ce influenţează acţiunea spumantă [6]. La interfaţa lichid-aer se adsorb molecule şi nu ioni ai spumantului. Deoarece majoritatea spumanţilor au însuşiri acide sau bazice, ei parţial vor disocia în soluţie şi gradul lor de disociere depinde de *p*H-ul soluţiei. Acţiunea spumantă este mai pronunţată atunci cînd ionizarea este redusă. Spumanţii alcooli cu însuşiri alcaline vor spuma bine în mediu alcalin. Uleiul de pin în mediu bazic va spuma mai abundent decît în mediu acid, de aceea consumul lui în mediu acid este mai mare. Uleiurile fenolice au însuşiri acide, de aceea spumează mai bine în mediu acid. Stabilitatea spumei creşte cu creşterea concentraţiei moleculelor nedisociate ale spumantului. Pentru acizii graşi C_{10} spumarea optimă are loc la $pH = 6$, iar pentru acizii slab solubili C_{18}, spumarea optimă are loc la $pH = 11$ (fig. 5.6).

Capacitatea de spumare a spumanţilor neionici AGF, OPSM, OPSB, Dowfroth, TEB ş.a. practic nu variază cu schimbarea *p*H-ului.

Volumul spumei la concentraţia dată de spumant creşte cu creşterea temperaturii, în special la acei spumanţi a căror solubilitate depinde de temperatură.

Creşterea temperaturii amplifică acţiunea impurităţilor apolare (ex. petrol) dar excesul lor distruge spuma.

Substanţele polar-apolare de asemenea pot creşte şi reduce stabilitatea spumei. Astfel urme de acid oleic (0,0001%) cresc mult stabilitatea spumei alcoolului *n*-propilic. Adaosul de alchilsulfaţi alifatici sau aromatici la săpunurile acizilor graşi reduce spumarea. Invers, adaosul de acizi graşi $C_{18} - C_{20}$ la alchilsulfaţii inferiori $C_{10} - C_{14}$, spre exemplu la flotaţia baritei, reduce viscozitatea spumei, făcînd-o mai fragilă.

Cationii metalelor grele afectează spumarea în funcţie de *p*H, maximum de spumare reglîndu-se prin variaţia dozajului alcaliilor (fig. 5.7).

Colectorul singur nu stinge spuma, ci creşte spumarea, favorizînd dispersia aerului, comparativ cu spumantul singur. Cînd sînt prezenţi cationi ai metalelor, colectorul dimpotrivă va favoriza creşterea diametrului mediu al bulelor, deoarece le uşurează contopirea lor.

Influenţa xantaţilor metalelor grele asupra dispersiei bulelor de aer în tulbureală rezultă din tabelul 5.1.

Depunerile fine hidrofobe, formate similar particulelor minerale hidrofobe sau a emulsiilor de hidrocarburi, vor reduce hidratarea peretelui bulei şi tăria acestuia, iar prin ridicarea bulei la suprafaţă similar procesului de coalescenţă va avea loc descompunerea momentală a bulei.

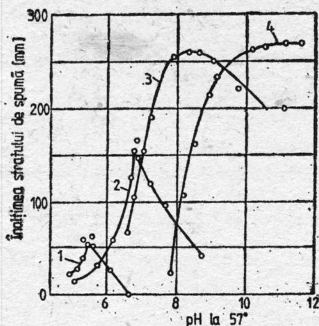


Fig. 5.6. Relația dintre înălțimea stratului de spumă și pH-ul soluției 0,1% săpun de acizi grași: *1* — caprat; *2* — laurat; *3* — miristat; *4* — palmitat.

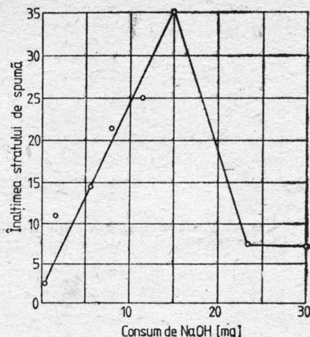


Fig. 5.7. Influența alcaliilor asupra spumării în prezența a 20 mg $CuSO_4$. Concentrația acid oleic 13 mg/l + + 13 mg/l petrol.

Tabelul 5.1

Influența xantaților metalelor grele asupra dimensiunii bulelor din tulbureală

Sarea	Consum [mg/l]	Concentrația xantatului butilic [mg/l]						
		0	5	10	20	30	40	50
		Dimensiunea medie a bulelor [mm]						
$CuSO_4$	50	0,37	0,55	0,88	1,21	1,50	1,65	1,74
$Pb(CH_3COO)_2$	40	0,32	0,50	0,75	0,86	1,17	1,35	1,42
$ZnSO_4$	50	0,37	0,37	0,36	0,35	0,33	0,30	0,28

De exemplu la flotație în circuitul de zinc după dozarea sulfatului de cupru, urmată de cea a xantatului, spuma dispare și se observă doar o peliculă de blendă la suprafață. După dozarea varului va apărea o spumă încărcată normal cu blendă. Și depresanții pot stinge spuma dacă pelicula formată pe bulă va conține hidrați de metale grele (fig. 5.8).

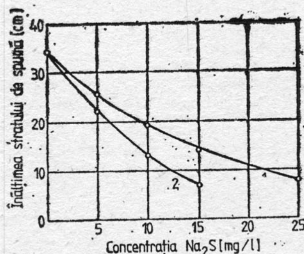


Fig. 5.8. Influența Na_2S și NaCN asupra spumării în prezența $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 20 mg și 6 mg NaOH (ulei de pin 11,3 mg/l): 1 — NaCN; 2 — Na_2S.

Mecanismul stingerii spumei este legat de descompunerea ionilor hidrați și trecerea cationilor de metale grele în compuși insolubili de CuS sau compus complex $CuCN_2$. La exces de xantat în spumă, spargerea spumei poate avea loc dozînd săruri de metal. Rezultă că una și aceeași substanță poate sparge ori stabiliza spuma.

5.2. Clasificarea reactivilor spumanţi

Clasificarea spumanţilor este în funcţie de capacitatea maximă de spumare, care are valoare maximă atunci cînd spumantul se găseşte în stare moleculară, stare ce depinde de *p*H-ul tulburelii de flotaţie. După acţiunea lor la diferite valori ale *p*H-ului, spumanţii se împart în: spumanţi ce posedă capacitatea maximă de spumare în mediu acid, spumanţi bazici ce posedă capacitate maximă de spumare în mediu alcalin şi spumanţi neutri a căror proprietăţi spumante sînt maxime în mediu neutru.

După provenienţă, spumanţii sînt naturali sau de sinteză.

5.2.1. Reactivi spumanţi acizi

În categoria reactivilor spumanţi acizi sînt cuprinşi spumanţii fenolici (crezoli, xilenoli) şi alchil, aril şi alchilaril sulfonaţii.

De obicei, flotaţia minereurilor de metale neferoase are loc în principal în tulbureli alcaline, adică în condiţii mai puţin favorabile folosirii spumanţilor acizi, totuşi ei se folosesc în special la flotaţia minereurilor neferoase polimetalice.

Crezolul tehnic constă dintr-un amestec de orto (35 — 40%) meta (25 — 28%) paracrezol (35 — 40%) şi importante cantităţi de hidrocarburi, fenoli, derivaţi ai xilenului şi hidrocarburi aromatice superioare.

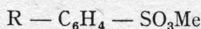
Pentru flotaţie se recomandă folosirea crezolului tehnic cu un conţinut minim de 45% metacrezol.

Crezolul s-a dovedit un spumant selectiv la flotaţia minereurilor neferoase sulfurice şi oxidate, în consumuri de 25 — 100 g/t.

Xilenolul tehnic este un amestec de izomeri ai fenolilor monohidroxilici policiclici. Parţial conţine şi alcoli din seria aromatică, este mai greu solubil, formează o spumă mai stabilă şi cu capacitate de spumare mai redusă comparativ cu crezolul. Consumul la flotarea minereurilor este de 50 — 150 g/f.

Uleiuri uşoare şi grele ale gudroanelor de lemn, obţinute la distilarea uscată a diferitelor sorturi de lemn, conţin peste 15% fenoli, în cazul uleiurilor uşoare şi peste 60% fenoli, în cazul uleiurilor grele. Au selectivitate redusă şi capacitate de spumare redusă. Se folosesc la flotaţia minereurilor sulfurice monometalice.

Alchilarilsulfonaţii au formula generală:



$$R — C_6H_4 — SO_3Me$$

în care R este radicalul alifatic;
Me — metal.

Proprietăţi tehnologice de spumare posedă alchilarilsulfanaţii cu catene alchilice cu 5 — 11 atomi de carbon. Aceşti reactivi se folosesc în consumuri de 200 — 250 g/t la flotaţia minereurilor neferoase polimetalice.

Acizii graşi sintetici fracţie $C_7 — C_9$, obţinuţi ca produs secundar la oxidarea parafinelor, posedînd bune însuşiri spumante, încep să fie folosiţi în locul aeroflotaţilor la flotaţia pirotinei nichelifere din minereuri de cupru-nichel, la flotaţia minereurilor de cupru, zinc.

Acizii graşi sintetici fracţie $C_7 — C_9$ posedă însuşiri colectoare şi spumante. Procesul de flotaţie cu folosirea lor decurge energic şi se termină

de 1,5 — 2 ori mai repede decît în cazul folosirii uleiului de pin. La introducerea în tulbureală a acizilor grași sintetici $C_7 — C_9$, spuma anterior formată dispare și apoi peste 0,1 — 1 min se reface cu o nouă structură: mai voluminoasă, cu viscozitate redusă și mai puțin impurificată de șlamuri. Se dozează în cantități de 50 — 100 g/t.

5.2.2. Reactivi spumanți neutri

Reactivii spumanți neutri se divid în: spumanți ce conțin alcooli aromatici și aliciclici, spumanți ce conțin alcooli alifatici și spumanți ce conțin substanțe cu grupe funcționale eterice.

a. **Spumanți neutri cu conținut de alcooli aromatici și aliciclici.** În această categorie se încadrează reactivii sintetici de tipul ciclohexanolului, dimetilfenilcarbinolului precum și spumanții cu conținut de terpineol, obținuți la distilarea lemnului [40].

Uleiul de pin, ale cărui proprietăți spumante depind de prezența α și β a terpineolului, se obține ca fracție cu temperatura de fierbere redusă la distilarea terebentinei, la temperatura de 150 — 225 — 250°C. Terebentina brută se obține fie prin distilarea uscată a lemnului de pin, fie prin extracția cu benzină din gudron de pin.

Are densitatea 0,915 — 0,935 g/cm³, culiare galben-maro, se dizolvă greu în apă, însă în concentrații pentru flotație se dizolvă în întregime. Sorturile superioare conțin peste 60% alcooli terpenici.

Efectul de spumare a uleiului de pin este legat de prezența în compoziție a alcoolilor terpenici și în primul rînd a terpineolului $C_{10}H_{17}OH$.

Proprietățile colectoare ale uleiului de pin sînt foarte reduse. Consumul de ulei de pin variază în limitele de la 10 la 100 g/t.

Pe lîngă ulei de pin, la distilarea gudroanelor de pin se mai obțin ulei ușor cu densitatea 0,95 — 1 g/cm³ și ulei greu cu densitatea 1,04 — 1,09 g/cm³ ce conține ca parte activă alcooli aromatici. Conținutul de fenoli în uleiul greu este peste 63%, iar în cel ușor mai redus.

În țara noastră nu se obține ulei de pin, întrucît varietățile de conifere ce cresc aici nu conțin în uleiurile lor decît cantități mici de terpineol.

Uleiul de metil greu cunoscut la în țara noastră și sub denumirea de flotanol, se obține ca reziduu la separarea acidului acetic și alcoolului metilic din produsele de distilare uscată a lemnului; este un lichid uleios, de culoare închisă, fără impurități mecanice. Conform condițiilor tehnice, uleiul de gudron de lemn trebuie să conțină cel puțin 40% fenoli.

Dimetilfenilcarbinolul este un alcool aromatic terțiar, obținut prin alchilarea benzenului cu propilenă în izopropilenbenzen, urmată de oxidarea acestuia cu hidroperoxid și de descompunerea în dimetilfenilcarbinol, lichid uleios cu miros plăcut.

Ciclohexanolul este un alcool secundar, derivat al ciclohexanei. Se obține prin oxigenarea ciclohexanei, hidrogenarea anilinei la ciclohexilamină urmată de trecerea în ciclohexanol, ori prin hidrogenarea fenolului. Pentru flotație se recomandă folosirea ciclohexanolului obținut din ciclohexană ori anilină.

După proprietățile de spumare se apropie de crezol, pe care îl înlocuiește la prepararea minereurilor polimetalice. Are solubilitate în apă pînă la 3,6% și este slab txoic.

b. **Spumanţi neutri ce conţin alcooli alifatici. Alcooli alifatici cu 6—9 atomi de carbon.** Se obţin ca produs secundar în procesul de sinteză a alcoolului izobutilic. Ca reactiv de flotaţie se foloseşte fracţia de alcooli cu temperatura de fierbere 138 — 175°C, ce sînt un amestec de alcooli cu 6 — 9 atomi de carbon cu catena ramificată. Au dat rezultate bune la flotarea minereurilor polimetalice, folosite sub formă de emulsie stabilizată (cu alchilsulfaţi), consumurile fiind de circa 3 ori mai reduse decît ale crezolului.

Uleiul de fuzel, ai cărui componenţi sînt în principal alcoolii propilic, izobutilic şi izoamilic, se obţin în procesul de producţie a alcoolului etilic din leşii sulfitice ale fabricilor de celuloză, sau prin hidroliza lemnului, a cojilor de bumbac.

Uleiul de fuzel este spumant mai selectiv decît uleiul de pin. Se foloseşte la flotaţia minereurilor polimetalice în consumuri de 30 pînă la 100 g/t.

Spumantul I.M — 68 este format din amestec de alcooli alifatici cu 6 — 8 atomi de carbon, obţinuţi din olefine fracţia C_5 — C_7 prin tratare cu hidrogen şi monoxid de carbon la presiune de 200 ata şi 150 — 200°C în prezenţa catalizatorului.

Posedă puternice proprietăţi spumante şi la flotaţia minereurilor polimetalice, consumul este de 5 ori mai redus decît al crezolului.

Alcoolul hexilic terţiar se obţine prin hidratare cu acid sulfuric a metil-pentenului-2, rezultat din propilen 2 prin dimerizarea catalitică.

La folosirea alcoolului hexilic terţiar flotaţia decurge intensiv şi se reduce circulaţia metalului în produse intermediare.

În ţara noastră se practică, ca spumant, alcooli hexilici obţinuţi din uleiurile butanolice, avînd în compoziţia lor un amestec de 2-etil-butanol şi *n*-hexanol.

Alcoolii amilici, $C_5H_{11}OH$, se folosesc drept modificatori de spumă la flotaţia selectivă sub denumirea de spumanţi pentazolici Nr. 26, Nr. 124 ş.a.

Diferiţi alcooli amilici facilitează la flotare obţinerea unei spume fragile dar bine mineralizată, însuşire ce îi recomandă atît ca spumanţi de bază cît şi ca modificatori ai spumei. După capacitatea de spumare, alcoolii amilici depăşesc crezolul.

Metilizobutilcarbinolul, $CH_3CHOHCH_2CH(CH_3)_2$, este folosit frecvent ca spumant la flotarea minereurilor polimetalice, de cupru-molibden şi chiar a substanţelor minerale nemetalifere. Acţiunea sa este similară cu cea a alcoolului amilic.

Spumanţii Aerofroth 70, 71, 73, 77, produşi de firma Cyanamid, de asemenea conţin alcooli alifatici [42].

Aerofroth 70, alcool hexilic cu catena ramificată, formează o spumă mai selectivă şi stabilă decît uleiul de pin şi alcoolul crezilic.

Aerofroth 71, spumant pe bază de amestec de alcooli superiori C_6 — C_9, se foloseşte larg la flotaţia minereurilor neferoase ce necesită o mare selectivitate a procesului, calitate ridicată a concentratului la consumuri reduse. Se foloseşte şi în amestec cu uleiul de pin, cu care este miscibil în orice raporturi.

Aerofroth 73, similar altor spumanţi alcoolici, formează spume sfărîmicioase, mai puţin stabile decît cele obţinute cu ulei de pin ori crezol. Se dozează individual ori în amestec la prepararea minereurilor ce conţin talc, grafit, sulf, cărbune, precum şi la flotarea molibdenitei, a minereurilor cuprifere oxidate.

Aerofroth 77, este un amestec de alcooli superiori cu catenă neramificată, se dozează la flotația minereurilor metalice și nemetalifere, are acțiune de durată mai lungă și formează o spumă mai stabilă decît Aerofroth 70.

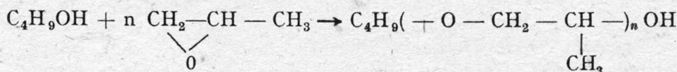
Ae.ofroth 70 și 77 au culori apoase, iar 71 și 73 culoare galbenă.

Spumanții aerofroth au următoarele caracteristici fizice:

— greutate specifică la 20°C, g/cm^3 . . . . . 0,81 — 0,90
— vîscozitate (cP) . . . . 5,2 — 10
— solubilitate în apă la 20°C . . . . sub 1%
— punct de solifidicare . . . . 60 — 70°C
— punct de fierbere . . . . 128 — 148°C

c. **Spumanți neutri ce conțin substanțe cu grupe funcționale eterice.** Dintre spumanții neionici polietilenglicolici și polipropilenglicolici se folosesc: OPSB, OPSM, Dowfroth, Flotanol F, AGF ș.a.

OPSB — este un amestec de eteri monobutilici și polipropilenglicolilor obținut prin condensarea alcoolului butilic și oxidului de propilenă la temperatura de 150 — 180°C, presiune 8 — 10 ata, în prezența catalizatorului (hidroxidul de sodiu).



$n = 2, 3, 4, 5, ...$

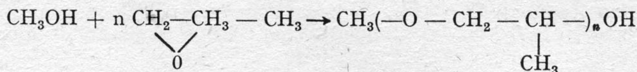
Spumatul OPSB formează spumă abundentă ce depășește de cîteva ori cantitatea de spumă formată de spumanți obișnuiți: crezol, ulei de pin, terpeneol ș.a.

El este foarte eficace atunci cînd flotația decurge în prezența hidrocarburilor ce sparg spuma și are efect maxim în cazul tulburelilor minerale cu granulație mare. Este recomandat la flotația minereurilor de molibden, cupru-molibden și la minereurile de cupru, plumb cînd drept colector suplimentar se folosesc uleiuri minerale.

De asemenea, este recomandat la flotarea colectivă a minereurilor polimetalice deoarece se solubilizează ușor în apă, nu se adsoarbe pe suprafețele minerale și se înlătură ușor la spălarea concentratului colectiv înainte de separare. Fiind puternic spumant, dozarea corectă se face numai în formă de soluții apoase diluate 3 — 5%, în consumuri de 10 — 30 g/t.

Spumantul OPSB este un lichid maro uleios cu miros slab; în soluție apoasă 5% trece peste 90% din reactiv. Spumantul are următoarea caracteristică: densitate la 20°C—0,945—0,975; compoziție la distilare la presiune 10 mm col. Hg: 8% fracția cu temperatura de fierbere 60—105°C; 40—55% fracția 105—155°C și 40—55% reziduu. Similar spumantul OPSB este și produsul german Flotanol F (normal butanol etoxilat).

OPSM se obține prin condensarea oxidului de propilenă și a alcoolului metilic la presiune de 2—3 ata, în prezența hidroxidului de sodiu:



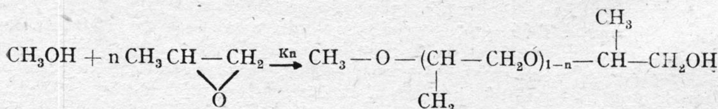
$n = 3, 4, 5, 6, ...$

Este un spumant puternic, selectiv. Este recomandat la flotația minereurilor polimetalice, de cupru-zinc, fiind un bun înlocuitor al crezolului, la consumuri relativ mai mici.

Spumantul OPSM este un lichid maro uleios cu miros slab, miscibil cu apa în orice proporţii. Are următoarea caracteristică: suma fracţiei eterilor monometilici ai tri şi tetrapropilenglicolului este 80% pentru sortul 1 şi 73% pentru sortul 2. Restul îl reprezintă reziduul.

Spumanţii Dowfroth 200, 250 şi 1 012 se obţin prin condensarea oxidului de propilenă şi a alcoolului metilic [43]. Au formula generală CH_3 — — $(O - C_3H_6)x - OH$ şi greutatea moleculară medie 200—250 — 1 012.

Reacţia dintre alcoolul metilic şi oxidul de propilenă, în prezenţa catalizatorului NaOH, este:



Prezintă următoarele caracteristici fizice:

	Dowfroth 200	Dowfroth 250
— limita de fierbere la 760 mm Hg	236—251°C	—
— greutate specifică g/cm³ la 25°C	0,964—0,967	0,973—0,983
— viscozitate la 25°C (CPS)	6,2	—
— punct de fierbere inţială, °C	—	252
— punct de solidificare, °C	—78	—71

Spumanţii Dowfroth sînt complet miscibili şi cu alţi spumanţi, sînt solubili cu apa, se dozează la prepararea minereurilor sulfurice şi nesulfurice, alcalinitatea tulburelii variind de la *p*H 12,5 la *p*H 3,5. Spumantul Dowfroth 250 are acţiune mai puternică decît Dowfroth 200 care este indicat cînd se necesită o spumă extrem de selectivă.

Dintre produsele Dowfroth în afară de Dowfroth 200 şi 250 în practică s-au introdus Dowfroth 1012 şi 1263 care, similari lui Dowfroth 250, sînt eteri metilici ai polipropilenglicolului dar au masa moleculară 350—400 în loc de 250 şi o vîscozitate, temperatură de fierbere şi temperatură de aprindere mai ridicate.

Aceşti doi reactivi au o solubilitate mai redusă în apă şi formează o spumă mai persistentă [61].

Dowfroth 1012 este mai răspîndit la uzinele de cupru din America de Sud, Dowfroth 1263 la uzinele de nichel din Canada.

Spumanţii Dowfroth 1012 şi Dowfroth 1263 sînt cei mai tari din seria eterilor glicol metilici. Dowfroth 4082 a fost elaborat special pentru circuitele de cupru-molibden, dar are performanţe deosebite la minereurile de cupru, oxizi de cupru şi chiar cărbune. Spumanţii Dowfroth 400 şi Dowfroth 1400 sînt cei mai puternici din seria celor care se dizolvă complet în apă, se aplică la flotarea substanţelor metalifere cît şi la cele nemetalifere. Pentru creşterea extracţiilor spumanţii Dowfroth uneori se dozează în amestec cu cei clasici.

Astfel, amestec de Dowfroth 200 cu acid crezilic poate duce la creşterea extracţiei plumbului, iar amestecul Dowfroth 250 cu 1/4 păcură este recomandat pentru obţinerea unei spume mai stabile în tulbureli mai puţin alcaline.

Reactivi pe bază de poliglicoli în afară de SUA, URSS se produc în ţara noastră AGF-200, AGF-250, în Japonia Nupol 5 M, în Cehoslovacia PEG-600, în Jugoslavia Meriten 4B, iar Flotanolul F în R F Germania.

În țara noastră se mai produce Flotarom DF (butanol propoxilat), destinat în principal ca spumant la flotația minereurilor cuprifere.

Spumantul E-1 se obține prin condensarea butanolului cu oxid de etilenă.

Sinteza este similară cu a spumantului OPSB cu deosebirea că, în loc de oxid de propilenă se folosește oxid de etilenă, produs mai accesibil. Din încercările efectuate, a rezultat că spumantul E-1 poate fi folosit la flotația minereurilor cuprifere, de cupru-molibden, cupru-zinc și polimetalice, fiind mai puternic decît reactivul OPSB, în special în cazul minereurilor grosier măcinate și în prezența uleiurilor minerale.

Spumantul T-66 este un produs secundar ce rezultă de la sinteza dimetildioxanului, intermediar la fabricarea cauciucului izoprenic. Are în compoziție peste 60 combinații, principalele fiind alcoolii piranici, dioxanici și glicoli alifatici precum și eteri simpli ai metanolului, trimetilcarbinolului cu alcoolii menționați. Posedă bune însușiri de spumare în raport cu multe minereuri cuprifere, plumboase, polimetalice. În țara noastră produsul similar se livrează sub denumirea de SB.

Oxal (T-80) — produs secundar la fabricarea dimetildioxanului obținut prin condensarea izobutilenei și formaldehidei în prezența acidului oxalic [44]. Este un produs policomponent cu compoziție relativ constantă, conține alcooli dioxani și pirani, dioli, trioli grași, eteri lor cu metanolul, trimetilcarbinolul și eteri complecși cu acidul oxalic. Este un lichid uleios, transparent cu culoare galben-maronie și miros aromat. Are următoarele caracteristici:

densitatea la 20°C, g/cm^3	1,05—1,08
temperatura de fierbere, °C	153
temperatura de autoaprindere, °C	272
temperatura de aprindere, °C	peste 90
indicele de eter, mg KOH/g	1,5—4
grupe hidroxile, % de masă	23—36
dimetildioxan, % de masă	sub 1
solubilizare în apă, %	2

Oxalul s-a răspîndit la flotația cărbunilor, minereurilor de metale neferoase și altor substanțe minerale.

Hexenol — amestec de alcooli hexilici nesaturați cca 80% și alfa oxid metilpenten cca 20%. Se obține prin dimerizarea propilenei și oxidarea dimerului obținut. Dă o emulsie apoasă stabilă, o bună spumare, are temperatură redusă de congelare, este stabil la păstrare, nu posedă miros iritant.

Epoxol — este fracția cu metilfenilcarbinol, rezultă în procesul de fabricație a oxidului de propilenă și stirolului. Conține cca 70% metilfenilcarbinol și cca 30% acetofenonă, etilbenzol sub 1%.

Pirofol (P.F) produs de condensare a piperilenei cu formaldehidă. Piperilena (pentadien 1,3) — produs secundar la fabricarea izoprenului. Reacția de condensare decurge cu formarea amestecului de eteri, polioli, dioxalani și altor componenți.

Reactivul PF — lichid galben, fluid, cu miros plăcut, moderat solubil în apă.

Hexenolul, Epoxolul și Pirofolul se comportă corespunzător ca spumanți la prepararea minereurilor neferoase.

Spumanți emulgatori OP-4, OP-7, OP-10, OP-20.

Acești spumanți sînt alchifenolipolietoxilați obținuți prin acțiunea alchilfenolilor cu oxidul de etilenă, avînd structura similară cu OPSB OPSM, ș.a.

Ei sînt monoeterioctilfenoli ai polietilenglicolilor. Din această clasă fac parte reactivii: OP-4, OP-7, OP-10, iar valoarea lui „n" este 4, 7, 10 și 20. Reactivii de tip OP sînt foarte stabili în raport cu săruri de Ca, Mg, Al precum și cu acizi, alcalii. Se foloesc drept emulgatori ai acizilor grași și ca spumanți. La folosirea lor se formează o spumă fragilă și procesul decurge relativ selectiv. Cel mai mult cercetat este reactivul OP-10 la flotarea cinabrului, calcopiritei, galenei, molibdenitei și altor sulfuri.

El nu poate fi recomandat drept spumant atunci cînd se folosesc drept colectori xantații, aerofloații, deoarece distruge spuma formată de aerofloați și ulei de pin. El dă rezultate bune atunci cînd în minereu sînt prezente șisturi cărbunoase.

Spumanți neionici pe bază de alcooli indigeni.

Prin polietoxilarea alcoolilor indigeni cu catenă liniară (diferite fracțiuni de alcooli de la C_1—C_{18}) și oxid de etilenă, s-au sintetizat spumanți neionici dintre care spumantul S_1 pe bază de alcooli C_5—C_6 cît și spumantul S_3 pe bază de fracțiune de alcool C_7 și spumantul S_5 pe bază de ulei de fuzel și oxid de etilenă, au dat rezultate foarte bune la aplicarea industrială în flotație, rezultate comparabile cu a spumanților uzuali indigeni.

Tot pe bază de alcooli C_5—C_6 și oxid de etilenă s-au sintetizat spumanții C_1, C_2, C_3 și C_4 cu grade de etoxilare diferite.

La flotarea minereurilor cuprifere toți acești spumanți au dat rezultate satisfăcătoare comparative cu cea a spumanților uzuali, la flotația minereurilor polimetalice rezultate mai bune s-au obținut cu spumanții C_1, C_2 cu grad de etoxilare mai mic [45].

În țara noastră s-au experimentat cu bune rezultate spumanții neionici Icedol F — produs intermediar la fabricarea n-butil-eterilor polipropoxilați, avînd ca substanță activă n-butil di și tripropilen glicool și Icedol 300, produs secundar în tehnologia de obținere a eterilor n-butilici propoxilați, avînd ca substanță activă eter n-butilic al polipropilenglicoolului cu un grad de propoxilare 4—6, produsul reprezentînd baza de distilare, ce conține termeni care distilă la temperatura de peste 25°C [46].

Polialcoxialcane

Reactiv TEB (1, 1, 3 — trietoxibutan) se încadrează în grupa compușilor chimici-acetali.

Acetalii sînt lichide incolore cu miros plăcut.

Prin acționarea cu soluțiile acide apoase se descompune în aldehidele și alcoolii respectivi, 1, 1, 3-trietoxibutanul se obține prin interacțiunea aldehidei crotonică cu alcool etilic. TEB este un spumant foarte eficace pentru flotarea selectivă a minereurilor neferoase polimetalice, cuprifere, compacte, etc. Consumul său este mai redus decît al spumanților uzuali.

Acest spumant a căpătat o largă răspîndire la uzinele de preparare din Africa de Sud. În mediu slab acid se hidrolizează, produșii de hidroliză oxidîndu-se ușor, fapt pentru care apele ce conțin acest spumant nu necesită epurare.

Dialchilftalați sînt eteri ai alcoolilor și acidului ortoftalic și au formula generală $C_6H_4(COOR)_2$.

În SUA s-au brevetat ca spumanți dipropilftalatul, dibutilftalatul, dihexilftalatul. Datorită prețului ridicat nu și-au găsit încă folosire.

Dialchilftalații pot fi folosiți la flotația minereurilor polimetalice, baritei și altor minereuri, atît la flotarea colectivă cît și la cea selectivă.

5.2.3. Reactivi spumanţi bazici

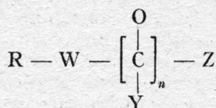
Cu excepţia piridinei grele, reactivii din grupa spumanţilor bazic- au o folosire limitată.

Piridina grea conţine omologi ai piridinei $(CH_3)_n\ C_6H_{5-n}N$, unde $n = 1—4$, chinolină, omologi ai chinolinei şi substanţe neutre. Conţinutul de baze piridinice este peste 90%.

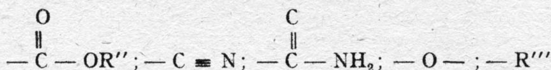
Se foloseşte la flotarea minereurilor cuprifere, plumboase, ş.a., şi se obţine ca produs secundar în industria cocsochimică.

5.2.4. Noi reactivi spumanţi

Cu eficienţă ridicată la flotaţia minereurilor sulfurice de cupru-molibden s-a dovedit *reactivul utilizat în SUA* cu formula generală:



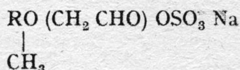
unde R este radical alifatic saturat cu 1—12 atomi de carbon, conţinînd grupa fenil şi alchilaril, grupa alchilaril fiind formată din radicalul alifatic saturat cu 1—6 atomi de carbon; W — se alege din grupa formată din oxigen, sulf, imino şi iminoalchil substituit, unde radicalul alchil este format din radical alifatic saturat cu 1—12 atomi de carbon; $n = 1—4$; X şi Y — corespunzător fie hidrogen, fie radical alifatic saturat cu 1—8 atomi de carbon; *Z* se alege din grupa formată din



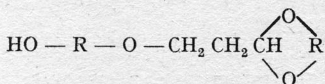
unde R'' şi R''' sînt radicali alifatici cu 1—8 atomi de carbon. Consumul de spumant este de 4—450 g/t.

Comparativ cu spumanţii tradiţionali noul spumant a asigurat creşterea extracţiei molibdenului cu cca 34% şi a cuprului cu 11% [102]. Dintre noii spumanţi pentru flotaţia minereurilor polimetalice s-au propus: eterul 2-aminoetilvinilic $CH_2—CH—OCH_2CH_2NH_2$; reactiv ce conţine un amestec de alcooli mono şi poliatomici 30—50% (procente de greutate), eteri simpli 30—50%; eteri complecşi ai acidului oxalic 0,5—15%, restul componenţi volatili; produşi de oxipropilenizare ai derivaţilor alchilici 1,3 dioxanali, sau derivaţi alchilici ai 1,3 dioxanalilor.

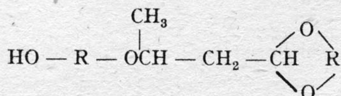
Spumanţi eficienţi la flotaţia minereurilor de Cu, Pb, Zn sînt *sulfaţii alcoolilor oxipropilenici* cu formula generală:



unde R este radical alchilic simplu ori ramificat C_1—C_8; n = 1—8; precum şi *produsele de condensare a acroleinei cu alcooli multiatomici* cu formula generală:



sau *produse de condensare a aldehidei crotonice cu alcooli multiatomici* cu formula generală:



unde R poate fi: — CH_2CH_2 — ; — $CH_2CH_2CH_2$ — ; $CH/CH_3/CH_2$ —; — $CH/CH_3/CH/CH_3$; —$CH/CH_2/OH/CH_2$ —; —$CH_2CH/$ $/OH/CH_2$ — $CH_2CH_2/CH_3/CH_2$ —.

Pentru flotaţia minereurilor de metale neferoase s-a mai propus un *spumant format din compuşi hidroxil* 95—99% (după greutate) oxid de olefine 0,5—2,5% şi 0,5—2,5% glicooli [102]:

6. REACTIVI COLECTORI

6.1. Clasificare şi generalităţi privind mecanismul de acţionare

Reactivii colectori sînt substanţe organice folosite pentru hidrofobizarea selectivă a mineralelor, hidrofobizare ce rezultă ca urmare a adsorbiei moleculelor sau ionilor colectorilor pe suprafaţa mineralelor. Majoritatea colectorilor se caracterizează printr-o structură complexă a moleculelor eteropolare, formate din partea polară şi apolară. Partea apolară reprezintă un radical hidrocarburic ce practic nu interacţionează cu apa. Partea polară în schimb acţionează cu apa. La adsorbţia pe mineral a substanţelor eteropolare, părţile apolare ale moleculei se orientează către faza apoasă, iar cele polare către mineral, orientare ce asigură hidrofobizarea mineralului.

Aspectul grupei polare influenţează mult acţiunea colectoare. Tăria legăturii dintre ionul metalului şi anionul colectorului creşte mult atunci cînd sînt două grupe polare ce ocupă locuri alăturate în molecula reactivului. În acest caz, ionul metalului se va lega de ambele grupe polare ale reactivului formînd compuşi greu solubili, avînd loc şi o creştere a cantităţii de reactiv adsorbit şi respectiv a hidrofobităţii.

Avînd în vedere că rolul colectorilor este de a hidrofobiza mineralele, aceşti reactivi se clasifică după capacitatea de a disocia în ioni în soluţii apoase, avîndu-se în vedere de care tip de ioni (anioni sau cationi) este legată acţiunea colectoare. Pentru colectorul ce disociază în cation şi anion, unul din ei ce produce direct hidrofobizarea poate fi numit ion hidrofobizant, iar celălalt nehidrofobizant.

În componenţa ionului hidrofobizant întotdeauna intră radicalul hidrocarburic, prezenţa căruia asigură hidrofobizarea. Radicalul hidrocarburic nu poate să adere la mineral, de aceea în componenţa ionului hidrofobizant mai intră o grupă atomică ce asigură legătura radicalului hidrocarburic cu mineralul. Această grupă se numeşte solidofilă. Astfel, în componenţa ionului hidrofobizant intră radicalul hidrocarburic şi grupa solidofilă. Efectul de hidrofobizare a colectorului depinde de lungimea şi structura radicalului hidrocarburic, pe cînd grupa solidofilă influenţează indirect, de compoziţia şi structura ei depinde caracterul interacţiunii, stabilitatea fixării colectorului pe mineral şi selectivitatea reactivului.

Structura colectorului şi rolul elementelor în acţiunea colectoare se prezintă în figura 6.1.

Hidrofobizarea selectivă a suprafeţelor mineralelor se poate realiza folosind colectori de compoziţie şi structură diferită. Pentru flotarea dife-

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O^{-} \end{smallmatrix}Na^{+}$$

MOLECULA		
Grupa apolară	Grupa polară	
ANION		Cation
Ion hidrofobizant		Ion nehidrofobizant
Radical hidrocarburic	Grupa solidofilă	

Fig. 6.1. Structura moleculei oleatului de sodiu şi rolul elementelor structurale în acţiunea colectoare.

ritelor tipuri de minereuri se folosesc cîteva zeci de colectori ce se pot clasifica după compoziţia chimică şi însuşiri fizice precum şi după folosirea lor la flotarea diferitelor materii prime minerale.

Colectorii se clasifică de obicei după caracterul interacţiunii lor cu suprafaţa mineralelor, după capacitatea de disociere în ioni, precum şi după criteriul — care ion hidrofobizează mineralul, anion sau cation.

Toţi reactivii colectori se pot împărţi în patru grupe:

a) colectori anionici la care ionul hidrofobizant este anion, iar grupele solidofile sînt reprezentate de grupa carboxilică sau săpunurile lor, grupă sulfonică, sulf bivalent ş.a.;

b) colectori cationici la care ionul hidrofobizant este cation, iar grupa solidofilă conţine azot pentavalent;

c) hidrocarburi apolare — uleiuri minerale, uleiuri de la distilarea lemnului, răşini de diferite compoziţii şi structuri, ce nu disociază în ioni;

d) colectori cu compoziţie nedefinită — amestecuri ale diferitelor combinaţii organice cum sînt gudroanele de cărbune, uleiurile de şisturi, petrolul oxidat ş.a.

După clasificarea prezentată în figura 6.2, colectorii se împart în două grupe: 1) ionogeni, ce disociază în ioni şi 2) neionogeni, ce nu disociază în ioni.

a. **Colectorii anionici** în funcţie de compoziţia şi structura grupei solidofile se împart în două grupe:

— *Colectori anionici cu grupa solidofilă carboxilică, sulfatică* şi *sulfonică — colectori oxihidrilici*

$$-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O- \end{smallmatrix} \quad ; \quad -O-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-O- \quad ; \quad -\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-O-$$

Frecvent, dintre aceşti colectori se utilizează acizii graşi şi săpunurile lor. Grupa solidofilă este reprezentată în acest caz de ionul carboxil $-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O- \end{smallmatrix}$, legată de radicalul R, anionul avînd forma $\left[R-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}\right]^{-}$

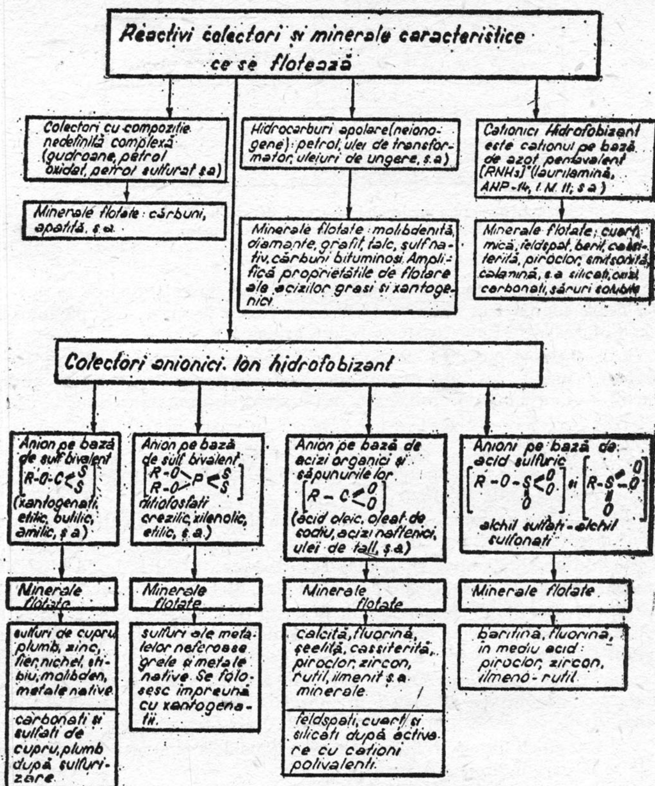


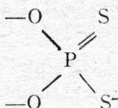
Fig. 6.2. Clasificarea reactivilor colectori.

Reactivii cu grupa solidofilă carboxilică (acidul oleic, oleatul de sodiu ș.a.) au găsit răspîndire — la flotarea mineralelor ce au în rețeaua cristalină cationi ai metalelor alcalino-pămîntoase — calciu, stronțiu, bariu, magniu, precum și la flotarea unor minerale oxizi ai metalelor rare, neferoase (de exemplu, carbonați, oxizi, sulfați).

Colectorii cu grupa solidofilă sulfatică și sulfonică (alchilsulfații și alchilsulfonații) se folosesc mai puțin datorită studierii mai reduse a comportării lor.

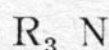
— *Colectori anionici cu grupa solidofilă reprezentată de sulf bivalent* — — *colectori sulfhidrici*. Dintre ei în primul rînd menționăm xantogenații, anionul cărora ROC (S)S⁻ este format din radicalul organic R și grupa solidofilă legată de el —OC(S)S⁻.

La flotarea mineralelor sulfuroase un rol deosebit îl au și ditiofosfații care spre deosebire de xantați au în grupa solidofilă fosfor în loc de carbon, anionul lor $(RO)_2P(S)S^-$ fiind format din doi radicali organici R și grupa solidofilă:



b. **Colectorii cationici** sînt derivați organici ai amoniacului. Prin înlocuirea atomilor de hidrogen din amoniac printr-un radical hidrocarburic se obțin aminele. În funcție de numărul de atomi de hidrogen înlocuiți se deosebesc amine primare, secundare, terțiare:





$R\ NH_2$	$R_2\ NH$	$R_3\ N$
amină primară	amină secundară	amină terțiară

Sărurile aminelor cu acizi minerali și baze cuaternare sînt colectori cationici. Anionii colectorilor cationici frecvent sînt reprezentați de halogeni sau hidroxil, care în interacțiunea cu mineralul nu au o participare activă.

Spre deosebire de colectorii de tip anionic caracterizați prin fixare puternică la suprafața mineralelor, colectorii cationici de regulă se fixează slab și se pot desorbi ușor, de exemplu reducînd concentrația lor prin diluarea tulburelii.

Colectorii cationici se folosesc de regulă la flotarea silicaților, aluminosilicaților, unor oxizi, la care folosirea colectorilor anionici este neselectivă, neeficientă.

La flotația mineralelor sulfurice colectorii cationici nu au de regulă avantaje comparativ cu xantații, ditiofosfații și alți reactivi, motiv pentru care nu și-au găsit aplicarea.

Structura moleculelor colectorilor anionici și cationici, precum și compoziția anionilor și cationilor obținuți la disocierea electrolitică o ilustrăm de pildă prin prezentarea xantatului butilic de potasiu și a laurilaminei (fig. 6.3).

c. **Hidrocarburi apolare**, inclusiv produsele de distilare ale țițeiului, petrolului, uleiuri de ungere, sînt reactivi care nu disociază, sînt greu solubili în apă și nu au o compoziția chimică constantă. Hidrocarburile apolare nu conțin grupe polare, de aceea nu acționează cu dipolii apei.

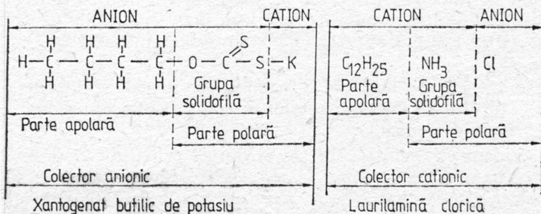
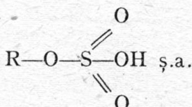


Fig. 6.3. Structura moleculelor colectorilor anionici și cationici.

Neavînd grupe solidofile nu acționează chimic cu mineralele și nu formează la suprafața lor strate orientate de adsorbție. Ele învăluiesc mineralele, se lipesc sub formă de peliculă subțire, amplificînd hidrofobitatea mineralului. Se folosesc la flotația mineralelor ce posedă flotabilitate naturală: cărbuni, grafit, sulf, molibdenit, diamante ș.a. În combinație cu colectori anionici — acizi grași, se folosesc la flotația silicaților, carbonaților, oxizilor.

d. **Colectori cu compoziție nedefinită.** Colectorii din această grupă reprezintă amestecuri ale diferitelor combinații organice. Exemple din acești colectori sînt gudroanele de cărbune, de șisturi bituminoase, de lemn, de turbă, petrol oxidat și sulfonat ș.a.

Compoziția acestor colectori este complexă, de exemplu gudroanele conțin: alcooli superiori R—OH, acizii carbonici R—COOH, esteri complecși:



În produsele de distilare în afară de acești componenți mai sînt prezente uleiuri hidrocarburice.

Diferite gudroane s-au folosit mult la flotația minereurilor, cărbunilor, însă cu timpul au fost înlocuite cu colectori sulfhidrici și oxihidrilici la flotarea minereurilor, iar la flotarea cărbunilor de către petrol sulfonat ș.a.

Generalități privind mecanismul de acționare. Acțiunea colectorului cu mineralele din tulbureală se caracterizează prin adsorbția lor, la baza acțiunii colectorilor anionici fiind chemosorbția ce trece în reacție chimică eterogenă. În cazul colectorilor ce disociază în ioni, formarea primului strat monomolecular, adsorbit uneori, este rezultatul unei adsorbții ionice de schimb. De regulă se consideră că după adsorbția pe minerale a moleculelor ori ionilor, se formează un strat de adsorbție orientat cu grupele apolare către faza lichidă, orientare ce conferă mineralului hidrofobitate și face să crească valoarea energiei libere superficiale la interfața mineral-apă. Se consideră că la hidrofobizarea mineralului de către colector apare o nouă suprafață de separare (radical hidrocarburic — apă, respectiv CH_3—apă) în locul vechii interfețe mineral-apă și, la formarea unui strat compact pe un sector cu suprafața de 1 cm², energia liberă crește cu valoarea $A = \sigma_{CH_3-H_2O} - \sigma_{m,a}$.

Dacă hidrofobizarea este rezultatul folosirii colectorului anionic, anionul acestuia se fixează chimic cu cationul rețelei mineralului prin intermediul grupei solidofile, suprasaturînd legăturile libere ale acestor cationi și reducînd astfel energia superficială la interfața mineral-apă cu valoarea $B = \sigma_{CH_3-H_2O} - \varepsilon$

unde: ε este energia de legătură a compușilor grupei solidofile ale colectorului cu cationii rețelei mineralului pe un sector cu suprafața de 1 cm².

Este evident că cerința celui de al doilea principiu al termodinamicii (toate procesele spontane conduc la reducerea energiei libere a sistemului) va fi respectată atunci cînd $B > A$. Prin urmare, hidrofobizarea prin fixarea chimică a colectorului este posibilă dacă reducerea energiei libere a sistemului, după saturarea legăturilor libere prin fixarea colectorului, depășește

creşterea de energie liberă determinată de orientarea către faza apoasă a radicalilor hidrocarburici liberi ai colectorului [2,5], Prin aceasta se desprinde rolul important ce revine grupei solidofile şi radicalului hidrocarburic în procesul de hidrofobizare a mineralului.

Acţiunea grupelor polare ale colectorului cu suprafaţa particulelor minerale conduce nu numai la fixarea lor pe mineral ci înainte de toate la hidrofobizarea selectivă. Selectivitatea proceselor de chemosorbţie selectivă, ce au loc la suprafaţa mineralului, este determinată în principal de însuşirile fizico-chimice ale colectorilor, pe cînd selectivitatea adsorbţiei electrostatice este legată de raportul sarcinilor electrice de suprafaţă ale mineralelor separate [47].

Legătura chimică (datorită căreia are loc legarea anionului colectorului cu mineralul) şi valoarea energiei acestei legături depind de compoziţia şi structura grupei solidofile. Energia de legătură cu cationii de metale grele (Pb, Ni, Cu, Fe ş.a.) a grupei solidofile a xantaţilor

$$-O-C\begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow S^- \end{matrix}$$

este destul de mare şi prin aceasta se explică fixarea puternică a anionilor xantaţilor la suprafaţa mineralelor. Desigur, energia legăturii chimice ce determină fixarea anionului colectorului pe mineral depinde nu numai de compoziţia şi structura grupei solidofile ci şi de specificul genetico-structural al mineralelor.

Tăria fixării colectorilor pe minerale este destul de mare, ce se demonstrează şi prin faptul că uneori este imposibil de înlăturat colectorul fixat de pe suprafaţa mineralelor. Energia de legătură a cationului mineralului cu anionul colectorului este constantă în şirul omolog al colectorilor cu aceeaşi grupă solidofilă şi practic nu se schimbă prin creşterea lungimii radicalului hidrocarburic. Trebuie însă reţinut că tăria de fixare este determinată nu numai de energia de legătură a anionului colectorului şi cationului reţelei mineralului, ea depinde şi de natura anionului reţelei (exemplu: diferenţa tăriei de fixare a xantatului pe cerusită şi galenă), precum şi de lungimea radicalului hidrocarburic din molecula reactivului. La fixarea chimică a colectorului, densitatea stratului de colector de obicei reprezintă 20—30% monostrat, ceea ce este suficient pentru flotaţie. Avînd în vedere neomogenitatea energetică a suprafeţei mineralului, este posibilă şi formarea mai multor straturi. Viteza de acţionare a colectorilor, pe lîngă starea suprafeţei, mai este determinată de specificul chimic, structural şi de concentraţia reactivului. Reactivii neionogeni, greu solubili, acţionează sub formă de picături şi pentru flotaţie acţiunea lor durează mai multe minute. Reactivii ionogeni acţionează rapid, unghiul de contact formîndu-se în 2—3 min. Viteza de acţiune creşte pe măsura creşterii concentraţiei reactivului din soluţie. Hidrofobizarea maximă a suprafeţei sulfurilor şi metalelor native, sub acţiunea colectorilor, are loc cu atît mai repede cu cît este mai mare activitatea de adsorbţie şi chimică a mineralului în raport cu oxigenul.

Problema vitezei de acţionare a colectorilor cu mineralele, a densităţii stratului de adsorbţie format, ambele determinînd gradul de hidrofobizare a mineralului, prezintă un aspect practic direct, deoarece flotaţia unei particule de mineral sau a alteia nu poate începe înaintea momentului de timp cînd se termină formarea stratului de adsorbţie cu densitatea (grosimea),

care să asigure flotația particulei. S-a stabilit că particulele mai mari au nevoie de densități de adsorbție mai mari. În funcție de aceasta, timpul pentru formarea stratului de adsobție depinde de concentrația și natura colectorului, fiind diferit în funcție de dimensiunea particulelor. Pentru a asigura flotația atît a particulelor mari cît și a celor mici, condițiile de acționare a reactivilor trebuie să fie diferite; particulele mari, contact de mai lungă durată și concentrație mai mare, cele mai mici, concentrație și timp mai redus.

Efectul de hidrofobizare, caracterizat prin valoarea unghiului de contact, crește pe măsura alungirii catenei radicalului hidrocarburic. Ramificarea radicalului hidrocarburic (trecerea de la stare normală la cea izo) influențează de regulă negativ acțiunea colectoare a reactivului. Pentru acțiunea colectoare, importantă mai este de asemenea apartenența reactivului la grupa alifatică ori aromatică. Colectorii cu grupa apolară aromatică ciclică nu posedă avantaje comparativ cu cei în construcție normală.

Grupa solidofilă a colectorului poate avea caracter acid ori alcalin. Colectorii cu grupă solidofilă acidă se împart în carboxilici și sulfhidrici. În categoria celor carboxilici sînt cuprinși acizii carbonici și săpunurile, iar în cei sulfhidrici — xantații, mercaptani, ditiofosfați ș.a.

Introducerea înlocuitorilor cu grupa chimică activă solidofilă conduce la schimbarea energiei legăturii chimice a anionului colectorului cu cationul rețelei cristaline, influențînd asupra puterii colectoare a reactivului. Este de remarcat în acest sens schimbarea puterii colectoare a analogilor xantogenatului la trecerea din monotiocarbonat în ditiocarbonat (xantat) și apoi la tritiocarbonat; prin introducerea atomilor de sulf în locul oxigenului în

$$\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{-C-}}$$

grupa — C — crește puternic puterea colectoare, xantogenații fiind puternic colectori, iar prin transformarea ditiocarbonatului (xantatului) în tritiocarbonat, prin introducerea atomului de sulf în locul oxigenului legat de radicalul hidroxarburic, de asemenea crește puterea colectoare însă într-o mai mică măsură. Introducerea sulfului în locul oxigenului în tiocarbonați duce la reducerea afinității lor către apă, crește stabilitatea acestor compuși în raport cu apa, crește tăria legăturii anionului colectorului cu cationul rețelei cristaline a mineralului. Importanță prezintă de asemenea structura nucleului grupei solidofile. Astfel, comparînd xantații cu ditiofosfații constatăm că fosforul în ditiofosfați fiind pentavalent are o energie de legătură mai puternică cu sulful (comparativ cu energia de legătură dintre carbon și sulf din xantogenați), iar legătura sulfului cu cationul rețelei cristaline va fi mai slabă. Astfel se explică solubilitatea ridicată și capacitatea colectoare mai redusă a derivaților acidului ditiofosforic comparativ cu xantogenații. Deosebirile grupelor solidofile determină schimbări în domeniu larg al energiei legăturii ionilor colectori cu cationii rețelei mineralului. Corespunzător se schimbă și acțiunea colectoare a reactivilor.

După cunoștințele acumulate în etapa actuală [48], pentru procesul de flotație sînt caracteristice următoarele mecanisme de fixare a colectorilor prezentate în tabelul 6.1.

I. *Mecanismul anionic.* În procesul de fixare a colectorului are loc schimbul anionului din dublu strat electric al mineralului (în armătura interioară ori exterioară a stratului) cu anionul colectorului.

Deosebim două subclase ale acestui mecanism:

a) formarea unor legături covalente între mineral și colector ca urmare a fixării colectorului în armătura interioară a stratului dublu electric; în

Tabelul 6.1

Clasificarea mecanismelor de fixare a colectorilor pe minerale în procesul de flotație

Mecanismul	Forma de fixare a colectorului			Prezența transferului de electroni la interfața $L:S$	Tipul absorbției		Fixarea în dublul strat elecetric		Exemple de sisteme de flotație colector — mineral
	anion	cation	moleculă		fizică	chimică	armătură exterioară	armătură interioară	
Anionic *a*	+	—	—	+	—	+	—	+	$RO(SO_2)OH$ — barită RCOOH — oxizi, silicați, săruri. RSH — sulfuri de metale neferoase grele
Anionic *b*	+	—	—	—	+	—	+	—	$RO(SO)_2OH$ $R(SO_2)OH$ } oxizi Al, Fe, Ti, Ta ș.a.
Cationic	—	+	—	—	+	—	+	—*)	$[R_4N]Cl$, $[RNH_3]Cl$ } oxizi Al, Fe, Ti, Ta, Si ș.a.
Coordinativ	—	—	+	+	—	+	—	+	RNH_2 — smtihsonit ROCSNHR′, ROCSSR′ } sulfuri de metale neferoase grele
Chelatic	+	—	+	+	—	+	—	+	ROCSSH, $(RO_2)PSSH$, R_2NCSSH — sulfuri de metale neferoase grele RCONHOH — Minerale ce conțin fier; $C_6H_4(OH_2)$ — piroclor; RC(OH)COOH — zircon
Fixare prin legătură de hidrogen	—	—	+	—	+	—	—	+	RCOH — cărbuni $RCOH+C_6H_5(CHCH)PO(OH)_2$ loparit
Mecanism prin umectare	filme			—	+	—	—	+	Uleiuri hidrocarburi — minerale hidrofobe ori hidrofibizate

* — În sisteme cu săruri cationii aminelor se fixează direct la suprafață (de exemplu KCl) deoarece grosimea stratului dublu electric în aceste sisteme (~3 Å) nu împiedică fixarea.

acest caz sarcina suprafeței nu are rol determinant, adsorbția este posibilă pe suprafețe cu sarcină negativă ori pozitivă, ea este puternic selectivă și fixarea este ireversibilă. Adsorbția va fi determinată în special de centrii activi ai suprafeței mineralului. Această subclasă de fixare este specifică adsorbției mercaptanilor pe mineralele de metale neferoase și acizilor carbonici pe minerale silicați și oxizi.

Ca exemplu se poate prezenta sistemul oleat de sodiu — rutil. La concentrații reduse de oleat (10^{-7} — 10^{-2}M) flotația rutilului are loc numai la *p*H sub 6,7, ceea ce corespunde domeniului de sarcină pozitivă a suprafeței mineralului.

La creșterea concentrației adsorbția devine specifică, se formează legături covalente și mineralul flotează și la *p*H peste 6,7 adică atunci cînd sarcina suprafeței rutilului devine negativă, adsorbția fiind împiedicată doar la *p*H peste 11,5 cînd se manifestă respingerea electrostatică a anionilor colectorului de către suprafața cu sarcină negativă, respectiv încetează flotarea rutilului.

b) adsorbția are loc ca urmare a atracției electrostatice, este reversibilă, lipsește acțiunea specifică, nu se formează legături covalente și fixarea anionilor colectorului are loc în armătura exterioară a stratului dublu electric. Suprafața mineralului are sarcină contrarie, pozitivă.

După acest mecanism are loc fixarea alchilsulfaților și alchilarilsulfonaților pe corund, rutil, magnetit, ilmenit, zircon, wolframit, microlit ș.a., oxizi și alumosilicați.

II. *Mecanismul cationic.* După acest mecanism are loc fixarea electrostatică a aminelor în armătura exterioară a dublului strat electric. Valoarea adsorbției colectorului cationic respectiv flotabilitatea mineralelor sînt determinate de semnul și valoarea sarcinilor partenerilor. Fixarea este nespecifică și are caracter reversibil. După acest mecanism se fixează aminele pe corund, rutil, magnetită, ilmenit, zircon, wolframit, microlit, cuarț, mică ș.a.

III. *Mecanismul coordinativ.* Acest mecanism este tipic pentru colectori, uleiuri neutre, dialchiltionocarbamați. Pentru acești reactivi complexarea lor are loc prin acțiunea cationului metalului la suprafața mineralelor. Pentru acest mecanism dublu strat electric la interfața lichid-solid nu împiedică fixarea reactivilor neutri la suprafața mineralelor.

Așa este spre exemplu fixarea moleculelor aminei în mediu alcalin pe smithsonită pe seama legăturilor covalente. Tot după acest mecanism, pe lîngă fixarea dialchiltionocarbamaților pe sulfuri de cupru, se fixează și eterii alilici ai acidului xantogenic, disulfurile, dixantogenații ș.a.

Natura legăturii de adsorbție — donor acceptor este similară cu a reactivilor anionici, în calitate de donor de electroni intervine colectorul iar ca acceptor suprafața mineralului.

Selectivitatea fixării este determinată de tăria centrilor de reacție ai moleculei colectorului și centrilor de adsorbție ai suprafeței mineralului, de densitatea electronică a atomilor colectorului etc.

IV. *Mecanismul chelatic.* Majoritatea reactivilor folosiți în flotație formează chelați, adică extrag ionii de metale din soluție sub formă de combinații complexe — chelați, iar în condițiile flotației formează asemenea combinații la suprafața mineralelor. Mecanismul chelatic se caracterizează prin aceea că, cu un centru de adsorbție la suprafața mineralului, se formează cel puțin două tipuri de legături prin acțiunea grupelor colectorului, specifice pentru săruri și combinații complexe. Acest mecanism include în sine, oarecum, două mecanisme: anionic *a* și coordinativ *b*. Fixarea colectorilor după mecanismul chelativ este specifică, deoarece necesită concordanță între cerințele stereochimice ale stării de valență a metalului și cerințele stereochimice ale colectorului.

V. *Mecanismul de fixare prin legătura de hidrogen.* Pentru colectorii ionogeni fixarea lor pe suprafața mineralelor pe seama adsorbției, prin for-

marea legăturilor de hidrogen (legătura H), are un rol secundar. Acest tip de legătură are un rol important în adsorbţia reactivilor eteropolari neionogeni (exemplu: alcooli) pe cărbuni. Particulele de cărbune conţin la suprafaţă un număr mare de grupe ce conţin oxigen, ceea ce conferă posibilitatea fixării pe aceste sectoare a moleculelor alcoolilor prin formarea legăturii H şi astfel se explică puternica acţiune colectoare a acestor reactivi. Tot astfel se explică acţiunea colectoare a spumanţilor cu grupă polară hidoxil asupra sulfurilor de metale neferoase, precum şi coadsorbţia alcoolilor cu colectorii, cum este spre exemplu flotaţia loparitei cu alcool izooctilic şi acid stirolfosforic.

În grupa acizilor ce formează legătura H se cuprind tiofenolii, acizii ditiofosforici.

Argumentarea capacităţii ionului sulf de a prelua funcţia principală în formarea legăturii H s-a obţinut pentru etilentiouree, tioamide, acizi tiocarbaminici, disulfuri ş.a. Pentru substanţele în compoziţia cărora intră mai multe grupe donatoare şi acceptoare de protoni, este greu de prezis care din varietăţile legăturii H (intra ori intermoleculare) vor predomina. În această categorie de substanţe intră acizii fosforici, oxi şi dioxiacizii, aminoacizii ş.a.

VI. *Mecanismul prin umectare*. Fixarea colectorilor — uleiuri hidrocarburice apolare, pe minerale în principal cu hidrofobitate naturală (grafit, cărbune, sulf, molibdenită) precum şi pe minerale în prealabil hidrofobizate cu reactivi eteropolari (sulfuri de cupru, plumb, oxizi de fier, titan ş.a.) se consideră ca rezultat al umectării (acoperirii) selective a suprafeţei lor. În fixarea hidrocarburilor pe minerale, contribuţia principală o au forţele dispersionale. Mecanismul de acţionare a uleiurilor apolare în procesul de flotaţie este foarte complicat datorită faptului că aceşti colectori se repartizează la interfeţele solid-aer, solid-apă, aer-apă, influenţînd astfel multilateral rezultatele flotaţiei.

Din ipotezele prezentate mai sus fiecare este mai reală în cazuri particulare separate şi nu explică fenomenul general. Lipsa metodelor care să permită determinarea directă a compuşilor superficiali formaţi urmare acţiunii colectorului cu mineralul, crează greutăţi în studiul mecanismului de acţionare, ipotezele bazîndu-se în principal pe metodele indirecte de studiu. Se consideră că acţiunea colectorului eteropolar cu suprafaţa mineralului constă în principal în chemosorbţia şi adsorbţia fizică a acestuia.

La chemosorbţie pe suprafaţă se formează un nou compus ce s-a fixat prin legături chimice; la adsorbţia fizică legătura este mai slabă şi se datorează forţelor electrostatice ori acţiunii forţelor Van der Waals [6].

Mineralele ce conţin în stratul superficial numai cationi ai metalelor alcaline ori alcalinopămîntoase care cu ionul S^{2-} nu formează în apă compuşi stabili insolubili, nu vor flota cu colectori de tipul xantaţilor, ditiofosfaţilor.

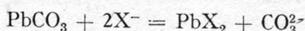
Colectorii de tipul RCOOH cu grupa carboxil în partea polară vor forma săpunuri cu toţi cationii şi pot fi colectori pentru toate mineralele ce conţin în stratul superficial cationi ai metalelor. De aceea aceşti colectori sînt mai puţin selectivi decît xantogenaţii. Ei sînt folosiţi la flotaţia mineralelor ce conţin în reţea metale alcalinopămîntoase, calcită, fluorină, barită, scheelită ş.a. ce nu flotează cu xantogenaţi.

Colectorii cationici în primul rînd sînt folosiţi pentru flotaţia mineralelor care conţin la suprafaţă anion de exemplu, SiO_3^{2-} (cuarţ, silicaţi,

alumosilicați etc), formînd cu aceștia compuși complecși ori formînd legături cu anionul superficial.

Prima explicație a mecanismului de acționare a colectorului a fost cea chimică considerîndu-se reacțiile superficiale similare reacțiilor chimice volumice.

Așa de exemplu la suprafața cerusitei decurge reacția de schimb:



$$PbCO_3 + 2X^- = PbX_2 + CO_3^{2-}$$

unde: X este anionul de xantat iar la suprafața calcitei reacția de schimb $CaCO_3 + 2Ol^- = Ca(Ol^-)_2 + CO_3^{2-}$ unde Ol^- este anionul acidului oleic.

Determinarea termodinamică a direcției reacțiilor de suprafață cu colectorul și alți reactivi de flotație se bazează în primul rînd pe folosirea constantelor de echilibru care în „teoria solubilității" a lui *A. Taggart* constă în determinarea solubilității produselor reacției sau a stabilității compușilor complecși. Procedeul termodinamic este util în aprecierea însușirilor unuia ori altuia dintre colectori, în raport cu diferite minerale, dar folosirea lui este îngreunată de faptul că constantele de echilibru ale compușilor superficiali nu sînt cunoscute, ele diferind de constantele compușilor volumici. Chemosorbția cu luarea în considerare a solubilității trebuie considerată absorbție de schimb, însă aceasta decurge ușor atunci cînd razele ionice ale partenerilor de reacție sînt apropiate.

După *I.A. Kakowskii* [49] capacitatea colectorului de a se fixa la suprafața mineralului și aprecierea cantitativă a acestei capacități depinde de structura reactivului și că trebuie luate în considerare: activitatea chimică a grupei polare a reactivului; acțiunea de dispersie a grupelor apolare, dimensiunea lor; însușirile partenerului — cationul rețelei mineralului sau peliculei oxidate superficial (capacitatea de deformare a orbitelor electronilor).

Prezența chemosorbției la acțiunea colectorilor cu mineralele este confirmată și de faptul că în majoritatea cazurilor colectorul adsorbit de pulberea minerală nu se spală cu apă și în multe cazuri nici cu solvenți organici, rămînînd pe minerale cantități de colector suficiente pentru flotație.

Viteza chemosorbției crește cu creșterea temperaturii. Viteza desorbției reactivului de asemenea crește cu temperatura. Cu creșterea temperaturii crește numărul electronilor liberi și golurilor, care joacă rolul anionilor sau cationilor și pot avea rol de componenți chimici independenți ai cristalului sau suprafeței acestuia, deplasîndu-se către locul reacției. În timpul chemosorbției colectorului electronii continuă să plece ori să intre pînă cînd nu se echilibrează potențialul electrochimic al suprafeței mineralului din volum. Colectorul se va fixa prin chemosorbție în armătura interioară a stratului dublu electric și va schimba potențialul electrochimic al mineralului și potențialul zeta, putînd chiar determina schimbarea semnului sarcinii electrice a suprafeței (fig. 6.4).

În principal ionii colectorilor ionogeni se mențin la suprafața mineralului de către centrii activi de semn contrar. Colectorul ionogen în funcție de *p*H-ul mediului se poate afla în soluție ca ioni, molecule, iar la concentrații ridicate și ca micele.

Moleculele colectorului de asemenea se pot adsorbi prin chemosorbție pe seama legăturilor de hidrogen ori formînd combinații complexe (exemplu adsorbția moleculelor de fenoli de către suprafața molibdenitei ușor oxidate pe seama legăturii de hidrogen prin grupa hidroxil a fenolului și oxigenul

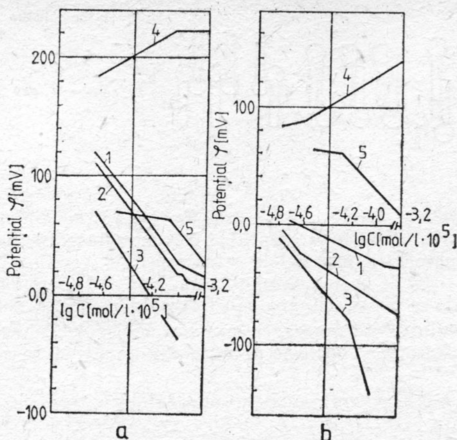


Fig. 6.4. Influența concentrației colectorilor asupra valorii potențialului termodinamic al piritei (*a*) și calcopiritei (*b*):
1 – xantat etilic; *2* – xantat butilic; *3* – xantat n-octilic; *4* – acid n-capronic; *5* —hexilamină.

suprafeței mineralului; adsorbția aminei pe $ZnCO_3$ și $CaCO_3$, prin chemosorbție pe primul mineral și adsorbție fizică pe al doilea, deoarece Zn^{2+} formează compuși complecși cu aminele, iar Ca^{2+} nu-i formează).

La adsorbția fizică dipolii moleculelor se orientează cu un pol către ionul rețelei de semn contrar. La molecule cum ar fi acizii grași, semnul dipolului se poate schimba pe seama rotirii brațului — O^-—H^+ cu un unghi oarecare (fig. 6.5) și ca rezultat molecula poate fi atrasă atît de centrul activ cationic cît și de cel anionic.

Este evident că la existența pe suprafața mineralului a anionilor și cationilor se pot adsorbi în același timp colectori atît anionici cît și cationici, și s-a subliniat de multe ori că dozarea comună de colectori anionici și cationici crește extracția mineralului.

Adsorbția moleculară decurge mai ușor pe minerale cu rețea moleculară și pe suprafețe cu potențial neutru. Maximum adsorbției colectorului și maximum flotației corespunde punctului izoelectric al suprafeței mineralului. Uneori creșterea concentrației colectorului în formă moleculară crește adsorbția și flotabilitatea.

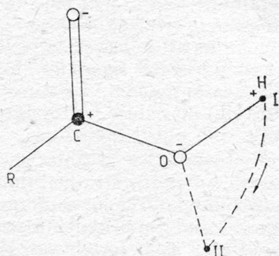


Fig. 6.5. Schema rotirii umărului — 0^- — H^+ în molecula acidului gras și schimbarea semnului grupei polare.

Atunci cînd colectorul este prezent în soluție în formă moleculară și ionică,

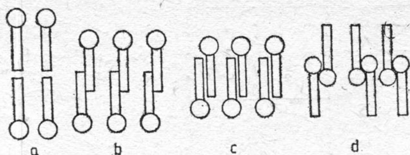


Fig. 6.6. Schema formării dimerilor.

pot acționa ambele forme, adică are loc adsorbția ionică și moleculară, iar adsorbția ionică o va amplifica pe cea moleculară. Ionii se vor adsorbi prin chemosorbție, moleculele se adsorb fizic, iar flotația va fi determinată în principal de partea chemosorbită. Raportul părților chemosorbite și adsorbite fizic se poate schimba sub influența anionilor anorganici.

Cînd în soluție sînt prezenți ioni sau molecule de la doi colectori, posibilitatea coadsorbției lor este determinată de structura și dimensiunile părții polare.

În figura 6.6 se prezintă modelul moleculelor a trei colectori și separat părțile lor polare.

Ionul dodecilaminei și molecula dodecilsulfatului se pot coadsorbi deoarece forțele Van der Waals între părțile lor apolare acționează mai puternic decît între moleculele dodecilsulfatului și ionul dodecilamoniu al piridinei urmare mai marei solubilități a părților apolare și mai marei dimensiuni a părților polare ale acesteia.

În funcție de structura și concentrația colectorului, structura acoperirilor prin adsorbție este diferită: la concentrații slabe pelicula este monomoleculară, la concentrații mărite de colector soluția conține nu numai ioni, molecule ci și dimeri (molecule împerechiate). Mecanismul formării dimerilor este diferit și rezultă ca urmare a cuplării moleculare a părților apolare a moleculelor (fig. 6.6, *a*, *b* și *c*) ori ca urmare a legăturilor prin dipoli sau hidrogen ale capetelor polare (fig. 6.6, *d*).

Primul strat molecular este format dintr-un grup de molecule orientate cu partea apolară către apă, iar cu partea polară sînt legate cu rețeaua mineralului (fig. 6.7).

Monostratul poate avea densitate diferită pe sectoarele suprafeței mineralului, însă atunci cînd în tulbureală sînt prezenți dimerii este posibilă pe primul strat să se formeze și al doilea strat și funcție de caracterul dimerului al doilea strat poate fi hidrofob ori hidrofil. În cazul dimerilor de tipul *a*, *b* din figura 6.6, formarea celui de al doilea strat amplifică hidrofilitatea suprafeței. La dimeri de tipul *d* din figura 6.6, formarea monostratului nu reduce hidrofobitatea însă formarea unor asemenea dimeri energetic este puțin probabilă.

În practică la flotația cu acizi grași pe suprafața mineralului se formează mai multe straturi, flotația decurge intensiv probabil urmare formării dimerilor și micelelor conform figurii 6.6, *a* și *d* [6, 50]. Moleculele ori ionii colectorului din primul strat sînt legați cu suprafața mineralului prin chemosorbție ori prin forțele van der Waals, însă următoarele strate vor fi legate numai prin forțele van der Waals. Stratele polipeliculare sînt legate slab și se spală ușor pînă ce rămîne monostratul.

Referitor la colectorii insolubili dintre aceștia în practică se folosesc o gamă largă de colectori eteropolari ori hidrocarburi neutre — petrol, ulei

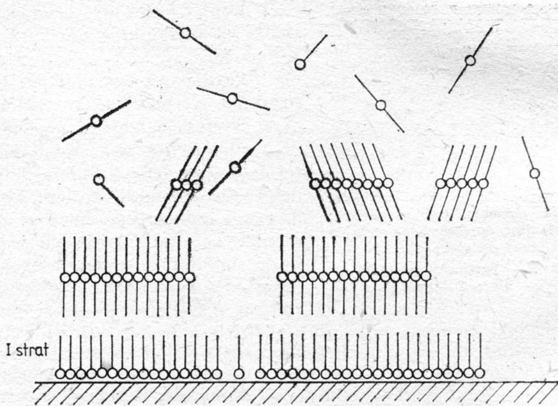


Fig. 6.7. Schema formării acoperirii multipeliculare de colector.

de transformator, păcură ş.a. În această categorie intră şi produsele de oxidare a xantaţilor şi aerofloaţilor (dixantogenaţi, ditiofosfaţi ş.a.).

Aceşti reactivi se folosesc în amestec cu alţi reactivi organici — colectori, spumanţi ori sub formă de emulsie.

Adsorbţia moleculelor hidrocarburilor apolare are loc atît pe suprafeţele natural hidrofobe cît şi pe suprafeţele hidrofobizate cu colector prin coadsorbţia cu ionii colectorului eteropolar ori formînd al doilea strat. În practica flotaţiei mineralelor natural nehidrofobe, hidrocarburile se folosesc împreună cu colectorii eteropolari, ceea ce amplifică hidrofobizarea, creşte indicatorii de separare a mineralelor, comparativ cu folosirea unei singure clase de reactivi.

Acţiunea picăturilor de hidrocarburi constă fie în alipirea picăturilor mici pe minerale, fie în aderarea mineralelor la picăturile mari, atunci cînd mineralele au dimensiuni mai mici decît picăturile. Lucrul mecanic al adeziunii în ambele cazuri este identic cu aderarea la bulele de aer cu deosebirea că în formulă în loc de $\sigma_{apă\text{-}gaz}$ intră $\sigma_{apă\text{-}ulei}$:

$$A = \sigma_{a,u} (1 - \cos \Theta)$$

Deoarece $\sigma_{a,u} < \sigma_{a,g}$, tăria de aderare a picăturii de hidrocarbură la aceeaşi valoare Θ este mai mică decît tăria de aderare a bulelor de aer.

Efectul favorabil al hidrocarburilor poate fi legat de acţiunea diferiţilor factori. Astfel pelicula de hidrocarbură poate creşte hidrofobitatea cum se întîmplă în cazul colectorilor ionogeni cînd are loc creşterea valorii unghiului de contact. Se consideră că are loc o scurgere a hidrocarburii (petrolului) pe perimetrul de contact particulă-bulă, urmată de formarea unei borduri pe acest perimetru. Volumul bordurii ca şi grosimea peliculei de hidrocarbură dintre bulă şi suprafaţa solidă va depinde de volumul picăturii de hidrocarbură: pelicula va fi cu atît mai subţire cu cît este mai mică picătura sau suma volumelor picăturilor. În funcţie de mărimea picătu-

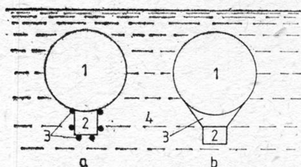


Fig. 6.8. Variantele aderării particulei la bulă în prezența hidrocarburilor: *a* — emulsie fină de ulei; *b* — picături mari de ulei;

1 — gaz; *2* — particula minerală *3* — ulei; *4* — apă.

rilor de ulei (concentrația acestuia) particula va adera după varianta *a* ori *b* (fig. 6.8).

Varianta *b* este mai puțin avantajoasă. Se consideră că amplificarea tăriei de fixare a bulelor în prezența hidrocarburilor are loc pe seama reducerii forței de desprindere a bulei, determinată de excesul presiunii capilare Δp a bulei de gaz, a reducerii pe întreaga suprafață a bulei și creșterii locale a σ pe sectoarele de suprafață a bulei de pe care se desprind unele particule anterior fixate [51].

Colectorii ionogeni cu solubilitate redusă la concentrații ridicate acționează similar amestecului de hidrocarburi și colectori ionogeni. Hidrocarburile în cantități apreciabile sînt prezente în colectori ionogeni ori în spumanți și excesul lor va înrăutăți selectivitatea flotației. Amestecul colectorului anionic cu hidrocarburi servește pentru reglarea structurii spumei la flotația minereurilor oxidice și șlămuite. Coadsorbția colectorului și hidrocarburilor pe particulele de șlamuri ale mineralului necesar de flotat favorizazea flocularea lor și îmbunătățește flotația.

Coadsorbția la suprafața bulelor de aer împiedică fixarea pe bule a șlamurilor de gangă și concentratele se obțin mai curate atunci cînd spuma este mai puțin voluminoasă și mai fragilă.

6.2. Colectori sulfhidrilici

Colectorii sulfhidrilici fac parte din categoria reactivilor anionici ionogeni. În compoziția lor intră grupa sulfhidrilică SH. Colectorii sulfhidrilici sînt cei mai răspîndiți la flotația mineralelor sulfurice și a unora oxidice de metale neferoase grele. Afinitatea chimică puternică a sulfului față de metalele neferoase grele, respectiv față de produse cu solubilitate redusă formate de anionii sulfhidrilici cu cationii metalelor neferoase grele (Cu, Pb, Ni, Bi, Zn ș.a.), explică stabilitatea mare a stratelor de adsorbție a acestor colectori, precum și eficiența și selectivitatea acestora în flotație. În compoziția grupelor solidofile — ditiocarbonică la xantați și ditiofosforică la ditiofosfați, intră cîte doi atomi de sulf a căror legătură cu nucleul grupei solidofile (carbon ori fosfor) este mult similară. Xantogenații (denumire tehnică — xantați) și ditiofosfații (denumire tehnică — aerofloați) acționează similar în flotația minereurilor de metale neferoase și nobile.

Însușirile colectoare ale reactivilor ce conțin grupa tionotiol cresc în ordinea: xantogenați $>$ ditiocarbamați $>$ tritiocarbonați.

Ordinea de flotoactivitate a tioacizilor este similară cu capacitatea lor de hidratare.

În privința mecanismului de acționare a colectorilor sulfhidrici s-au emis două ipoteze: chimică și prin adsorbție.

După teoria chimică între cationul mineralului și anionul colectorului sulfhidric, spre exemplu xantogenatul, decurge o reacție chimică ce conduce la formarea xantogenaților de metale grele doar atunci cînd concentrația în soluție a anionilor de xantogenat și cationilor metalelor grele depășește concentrația determinată de produsul de solubilitate a compușilor volumici ai acestor ioni.

La început adepții teoriei chimice considerau că proprietățile compușilor superficiali (de exemplu, solubilitatea), formați pe minerale, nu diferă de compușii volumici formați prin reacția colectorului cu o sare solubilă a metalului greu.

De exemplu la suprafața cerusitei în contact cu soluția de xantat decurge reacția de schimb: $PbCO_3 + 2X^- = PbX_2 + CO_3^{2-}$, unde X este anionul xantogenatului.

Probabilitatea termodinamică a reacției poate fi calculată prin metoda cunoscută, pe baza unor date termodinamice caracteristice. De exemplu: în teroria solubilității a lui *A. Taggart* procedeul constă în determinarea solubilității produsului reacției sau stabilității compușilor complecși. De exemplu, avînd în vedere produsul de solubilitate a compușilor cu plumb și a xantogenatului de plumb pentru ca pe galenă să decurgă reacția cu xantogenatul, concentrația ionului de xantogenat ar trebui să îndeplinească raportul:

$$\frac{L_{Pbx2}}{L_{PbS}} = \frac{[X^-]^2}{[S^{2-}]} = \frac{6{,}03 \cdot 10^{-17}}{3{,}4 \cdot 10^{-28}} = 1{,}8 \cdot 10^{11}$$

Deoarece asemenea concentrații de colector nu pot avea loc, atunci conform teoriei chimice xatogenatul etilic nu poate fi colector pentru galenă pură, dacă în tulbureală nu au loc și alte reacții. Dar, din chimie este cunoscută legea deplasării echilibrului: *dacă unul din produsele reacției (sau amîndoi) iese din sfera de acțiune a reacției, atunci procesul se îndreaptă către formarea unui asemenea produs.* De aceea, dacă ionii de sulf ce trec în tulbureală ca rezultat al dizolvării mineralului (sau prin reacție de schimb) se vor oxida cu o viteză suficientă, atunci concentrația lor va deveni atît de redusă încît formarea xantogenatului de plumb poate avea loc la concentrații reduse de colector, respectiv raportul ioni xantogenat/ioni de sulf va fi:

$$\frac{[X^-]^2}{[S^{2-}]} > 1{,}8 \cdot 10^{11}.$$

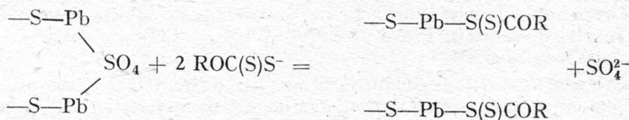
Teoria solubilității nu poate lămuri o serie întreagă de fenomene. Așa de exemplu, acidul laurilic se adsoarbe pe barită înlăturînd anionul SO_4^{2-}, cu toate că solubilitatea lauratului de bariu este mai mare decît a sulfatului de bariu. Aerofloatul hidrolizat $(RO)_2P(O)SH$ nu formează precipitate cu cationul Cu^+ sau Cu^{2+} dar flotează cuprul cementat.

Pentru a explica aceste fenomene trebuie de acceptat că solubilitatea compușilor superficiali este alta decît a celor volumici, de aceea *I.W. Wark* a introdus noțiunea de „produs de solubilitate de adsorbție".

După *A. Taggart* concentrația ionilor în stratul dublu electric este mult mai mare decît în soluție și de aceea la suprafață poate decurge reacția atunci cînd produsul de solubilitate nu s-a realizat în soluție.

Calculele ulterioare ale lui *R.S. Safeev* efectuate, avînd în vedere însușirile electrochimice ale suprafețelor, au arătat că concentrația contraionilor în funcție de potențialul suprafeței depășește cu mult concentrația lor în soluție [6, 52].

D.A. Svedov a emis ipoteza formării unor compuși superficiali specifici — sulfidoxantogenați pe sulfuri, sulfidocarbonați pe carbonați etc. Înseamnă că anionul colectorului este legat de cationul rețelei astfel încît cationul, datorită valențelor remanente, este legat de rețeaua mineralului. Spre exemplu, reacția superficială pe galena slab oxidată poate fi prezentată astfel:



Conform ipotezei lui *D.A. Svedov*, pe suprafața sulfurilor ca urmare a oxidării superficiale se formează compuși sulfidooxidați, de exemplu în cazul galenei sulfidosulfat de plumb $PbS \cdot PbSO_4$ în apă, sulfidocarbonați $PbS \cdot PbCO_3$ în mediu cu ioni carbonat și sulfidohidrat $PbS \cdot Pb(OH)_2$ în mediu alcalin. Solubilitatea compușilor superficiali sulfidooxidați este intermediară între solubilitatea sulfurilor pure și cea a compușilor integral oxidați.

Deoarece solubilitatea xantogenaților de plumb, cupru, zinc, fier este mai mică decît solubilitatea sulfaților, carbonaților și hidroxizilor, atunci și solubilitatea sulfidoxantogenaților acestor metale va fi mai mică decît solubilitatea compușilor sulfidooxidații respectivi.

De aceea, după formarea compușilor superficiali sulfidooxidați, ionii de xantogenat în concordanță cu ipoteza chimică trebuie să înlocuiască anionii oxidici din compusul superficial, formînd sulfidoxantogenații mai puțin solubili, ionii de xantogenați legîndu-se cu rețeaua mineralului asemănător legăturii ce au avut-o ionii înlocuiți de ei.

O oxidare parțială a sulfurilor este necesară pentru a flota cu colectori sulfhidrici. Procesul sorbției colectorului reprezintă o reacție de suprafață între produsele de oxidare a sulfurilor și ionii xantogenatului din soluție. Viteza de formare a produsului sorbției este funcție de concentrația xantogenatului din soluție și de cantitatea produsului de oxidare. Xantatul adsorbit crește atunci cînd scade cantitatea de produs oxidat, iar cînd nu mai dispunem de produs oxidat, atunci sorbția încetează [53]. Activitatea de flotare a sulfurilor în condițiile unei oxidări parțiale crește brusc. Gradul de oxidare la care are loc maximum de adsorbție a xantogenaților diferă pentru fiecare sulfură. Pentru calcopirită este avantajoasă o oxidare de mai lungă durată decît pentru alte sulfuri.

Capacitatea de sorbție a mineralelor sulfuri, exceptînd galena, este determinată de acțiunea lor oxidantă asupra xantogenului și de capacitatea cationului rețelei cristaline a sulfurii de a forma o legătură chimică stabilă cu anionul colectorului [54]. Sorbția xantatului va fi determinată de capacitatea de oxidare a mineralelor și de tăria legăturii chimice a cationului metalului din rețeaua cristalină a mineralului cu anionul xantogenatului.

Adsorbția xantaților pe sulfuri este maximă la $pH = 4—5$, iar scăderea adsorbției xantaților cu creșterea alcalinității este practic liniară [54, 55]. Blenda și galena au o comportare aparte. Blenda are o capacitate de sorbție redusă față de xantogenat, iar galena nu are acțiune oxidantă asupra

xantogenatului. Acțiunea colectorilor sulfhidrici cu mineralele sulfurice parțial oxidate este o chemosorbție de schimb.

Într-o serie de cazuri, folosind valorile pentru produsul de solubilitate volumic, se pot obține indicii asupra mersului chemosorbției. Se adsoarbe ușor ionul de colector ce dă cu ionul rețelei mineralului un compus complex greu solubil sau stabil. De exemplu anionul de xantogenat sau al altui colector sulfhidric dă compuși greu solubili cu cationii de cupru și plumb și se vor adsorbi în primul rînd pe mineralele de cupru sau plumb formînd strate orientate.

Colectorul pe suprafață se repartizează neuniform, formînd acoperiri „insulare" în pete, densitatea cărora este peste cea medie.

Tăria de fixare a colectorului pe mineral este caracterizată de lucrul mecanic necesar pentru desorbția lui, care depinde de lungimea catenei hidrocarburice pentru reactivii cu grupă polară asemănătoare.

Proprietățile colectoare și mecanismul de acționare a colectorilor sulfhidrici cu mineralele depinde de ușurința de oxidare a colectorilor: cu cît acesta se oxidează mai ușor cu atît sînt mai puternice proprietățile colectoare. Aerofloații ce nu se oxidează de către oxigenul din tulbureală sînt colectori mai slabi decît xantagenații și ditiocarbamații și la interacțiunea cu sulfurile se fixează prin chemosorbție. Mineralele sulfuroase împreună cu soluțiile de xantogenat în prezența oxigenului formează un sistem redox, ale cărui proprietăți depind printre altele de concentrația și tipul componenților oxidanți și reducători ai fazei lichide (de exemplu de conținutul de oxigen și xantat), de proprietățile electrice ale fazei solide (de exemplu conductibilitatea, tipul purtătorilor de sarcini, nivelul energetic Fermi). S-a demonstrat că între concentrația de electroni liberi (n) sau de goluri (p) a suprafeței mineralului și adsorbția xantaților există o strînsă legătură, adsorbția fiind mai mare atunci cînd concentrația golurilor (p) a fost mai mare : $\Gamma = f(n/p)$. Aceasta explică rolul pozitiv al diferiților oxidanți (O_2, H_2O_2, $KMnO_4$ etc) care modifică potențialul redox al fazei lichide și produce o creștere a concentrației de goluri la suprafața mineralului. Cum în sulfurile naturale concentrația de electroni liberi (n) sau de goluri (p) variază datorită neomogenității și a defectelor de rețea, folosirea oxidanților și a reducătorilor dau posibilitatea să se dirijeze adsorbția xantaților și a altor colectori sulfhidrilici [1]. Xantogenații și ditiocarbamații se adsorb pe sulfuri împreună cu oxigenul și apoi se oxidează formînd dixantogenați, dicarbamați.

Prin studiul relației flotabilității sulfurilor în funcție de raportul Cu/Fe a rezultat că prin schimbarea potențialului suprafeței mineralelor se poate regla extracția mineralelor; încetarea flotației lor are loc cînd crește potențialul oxidant dacă conținutul de cupru în mineral se reduce adică în ordinea calcozină > bornit > calcopirită > pirită.

Studiul mecanismului reacției dintre minerale și etilxantogenat a arătat că hidrofobizarea suprafeței calcozinei și bornitului este determinată de formarea prin chemosorbție a xantaților metalelor sau analogilor lor pe pirită, datorită formării dixantogenatului, iar pe calcopirită atît formării xantogenatului metalului cît și dixantogenatului [57].

În condițiile reale ale flotației întotdeauna decurge chemosorbția oxigenului pe mineral, fapt ce facilitează oxidarea catalitică a colectorilor sulfhidrici.

Cercetări efectuate pe galenă, oxidată diferit, au arătat că pe mineral se fixează ioni de xantogenat și molecule ale dixantogenatului.

Stratul de dixantogen oferă mineralului hidrofobitate. El adsoarbe electronii suprafeței (tipul *n*) galenei, parțial o reduce și pe de altă parte asigură un caracter multipelicular adsorbției colectorului [56].

Acțiunea de flotație a colectorului este determinată nu numai de cantitatea dixantogenatului adsorbit sau a sulfidoxantogenatului depus ci și de existența ionilor de xantogenat în tulbureală. Ionii de xantogenat, fiind determinanți de potențial pentru sulfuri, vor concura cu ionii de hidroxil pentru a ocupa stratul superficial al mineralelor. De aceea chiar dacă s-a redus esențial acțiunea de oxidare a sulfurilor asupra xantogenatului, creșterea concentrației acestuia în stratul superficial va reduce acțiunea depresantă a ionilor hidroxil [54].

Derivații neionogeni ai acidului xantogenic (dixantogenații, eterii alilici ai acidului xantogenic ș.a.) în general se consideră că se fixează datorită adsorbției fizice. Cercetări întreprinse de *I.A. Kakovschi* indică însă și posibilitatea acțiunii chimice a dixantogenatului (în general a disulfurilor organice) cu suprafața sulfurilor și a metalelor.

Noi date rezultate urmare cercetărilor acțiunii derivaților acidului xantogenic [60] permit să se presupună că dixantogenatul chemosorbit care nu s-a transformat în xantogenat (adică aflat la suprafață ca dixantogenat) acționează cu suprafața similar derivaților acidului xantogenic, respectiv urmare disocierii reactivului pe legăturile de polarizare ale mineralului urmată de formarea xantogenatului metalului la suprafața mineralului, mecanism ce asigură acestor reactivi o mai mare selectivitate combinată cu o putere de colectare ridicată, similară cu a xantaților.

Flotația cu xantogenați frecvent constituie operație premergătoare filtrării.

S-a cercetat influența tipului xantogenatului, a concentrației lui asupra rezultatelor filtrării precum și condițiile reducerii acțiunii dăunătoare a unor xantogenați asupra filtrării (fig. 6.9).

În prezența xantogenaților, timpul de filtrare a unui volum constant pe măsura creștreii concentrației la început scade, trece peste minim și apoi crește. Viteza de filtrare are valoare mai mare în cazul xantogenatului etilic. Deoarece moleculele xantogenatului se deosebesc după lungime (suprafața totală a particulelor din suspensie s-a păstrat identică în toate ex-

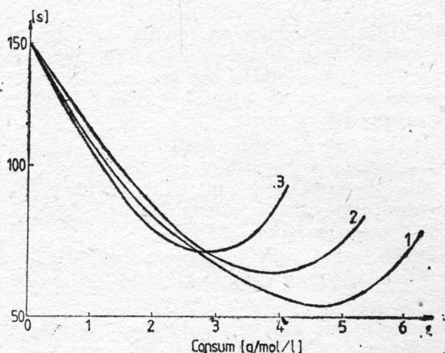


Fig. 6.9. Dependența timpului de filtrare de consumul și lungimea catenei xantogenatului etilic (*1*), butilic (*2*) și octilic (*3*).

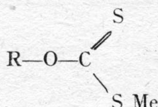
perienţele), alura curbelor din figura 6.9 se poate explica numai prin reducerea „secţiunii libere" a canalelor, care este cu atît mai pronunţată, cu cît este mai lungă molecula.

Prin urmare, pentru intensificarea procesului de filtrare este necesară folosirea hidrofobizanţilor cu legătura hidrocarburică de lungime redusă şi la un asemenea consum care să nu ducă la acoperiri polimoleculare ale suprafeţei canalelor capilare. Lungimea legăturii hidrocarburice trebuie să fie cu atît mai scurtă, cu cît este mai mică dimensiunea particulelor din suspensia monodispersă.

La filtrarea suspensiilor polidisperse se alege aceea dimensiune a canalelor capilare care la mişcarea haotică a particulelor de diferite dimensiuni, să fie mai mică decît raza celor mai mici particule. Pentru asigurarea vitezei maxime de filtrare şi în acest caz trebuie aleşi hidrofobizanţi cu cea mai redusă lungime a legăturii hidrocarburice [61].

Colectorii sulfhidrici nu au activitate la interfaţa lichid-gaz datorită dimensiunii relativ reduse a grupei apolare, insuficientă pentru a asigura moleculei hidrofobitatea necesară adsorbţiei acesteia la interfaţa lichid-gaz.

a. **Xantogenaţii** colectori tipici sulfhidrici sînt sărurile alcaline a 0-esterilor acidului ditiocarbonic, avînd formula generală



Se obţin după reacţiile:



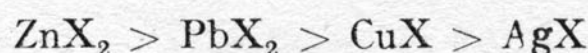
$$R{-}OH{-}MeOH \rightarrow R{-}OMe + H_2O$$



$$R{-}OMe + CS_2 \rightarrow R{-}O{-}CS(S)Me$$

Spre deosebire de acidul alchilditiocarbonic (acidul xantogenic), sărurile acestuia cu metalele alcaline sînt stabile, se dizolvă bine în apă şi posedă bune însuşiri colectoare faţă de sulfurile metalelor neferoase grele şi metalele native.

Solubilitatea xantogenaţilor depinde de lungimea catenei hidrocarburice şi de proprietăţile metalului. Xantogenaţii metalelor alcaline sînt mai solubili decît ai metalelor alcalino-pămîntoase, iar xantogenaţii metalelor neferoase grele posedă o foarte redusă solubilitate ce descreşte în ordinea:



$$ZnX_2 > PbX_2 > CuX > AgX$$

unde X este ionul de xantogenat $ROC(S)S^-$.

Flotabilitatea sulfurilor şi metalelor native cu xantogenaţi depinde de solubilitatea xantogenaţilor metalelor respective: vor flota mai bine acele sulfuri cu metalele cărora ionul de xantogenat formează săruri mai puţin solubile. De aceea, ordinea de flotabilitate a sulfurilor cu xantogenaţi este inversă în comparaţie cu ordinea solubilităţii xantogenaţilor metalelor şi flotabilitatea lor va creşte în ordinea:



$$ZnS < PbS < Cu_2S < Ag_2S$$

Influenţa lungimii şi structurii catenei apolare asupra unghiului de contact în condiţiile formării pe mineral a unui strat saturat de xantogenat

Denumirea xantogenatului	Formula radicalului	Structura catenei apolare	Unghiul de contact θ°	Indicele de flotabilitate $F = 72,8$ $(1-\cos\theta)$ [erg/cm²]	Creşterea F la un atom de carbon în catenă
Fără colector	—	—	0	0	—
Metilic	CH_3	liniară	50	26,0	26,0
Etilic	C_2H_5	liniară	60	36,4	10,4
Propilic	C_3H_7	liniară	68	45,5	9,1
Butilic	C_4H_9	liniară	74	52,6	7,1
Izobutilic	C_4H_9	ramificată	78	57,6	—
Izoamilic	C_5H_{11}	ramificată	86	67,6	10
Crezilic	$CH_3C_6H_4$	ciclică	72	50,3	—
Ciclohexilic	C_6H_{11}	ciclică	75	54,0	3,7

Pe măsura creşterii lungimii catenei apolare, scade solubilitatea xantogenaţilor, iar activitatea de flotaţie şi acţiune hidrofobizantă creşte în cazul aceleiaşi valori a stratului de adsorbţie.

Aceasta se ilustrează prin tabelul 6.2 de unde rezultă influenţa lungimii şi structurii catenei apolare asupra valorii unghiului de contact în condiţiile formării unui strat saturat de adsorbţie de xantogenat pe mineral.

Deoarece sulfurile pure sînt hidrofile, iar sărurile metalelor alcaline ale acidului ditiocarbonic (RO—C(S)SMe) nu sînt colectori, din tabelul 7.2 rezultă că prima grupă CH_3 creşte indicele de flotabilitate cu 26 erg/cm², iar fiecare din următoarele grupe CH_2 creşte cu 10,4; 9,1 şi 7,1 erg/cm², adică creşterea flotabilităţii pentru un atom de carbon în catenă scade pe măsura creşterii numărului atomilor de carbon.

Ciclizarea catenei ascade acţiunea hidrofobizantă, iar ramificarea catenei creşte capacitatea colectoare a reactivului. Selectivitatea xantogenaţilor scade cu creşterea lungimii catenei. Cea mai bună selectivitate o au xantogenaţii etilic şi propilic. Din practica flotaţiei rezultă că dacă creşte consumul de colector cu greutate moleculară redusă se poate obţine aceleaşi rezultate cu cele obţinute în cazul xantaţilor superiori la consumuri mai mici.

S-a calculat că pentru a obţine aceeaşi extracţie de galenă, reducerea consumului (în g ·mol/t) prin trecerea de la xantogenat inferior la xantogenat cu greutate moleculară mare este în următorul raport: de la metilic la etilic — 7,2 ori, de la etilic la propilic 2,2 ori, de la propilic la butilic 1,7 ori, de la butilic la amilic 1,6 ori.

Folosirea a doi colectori de acelaşi tip (de exemplu doi xantogenaţi ce se deosebesc după lungimea catenei sau prin ramificarea ei), în comparaţie cu folosirea individuală a fiecărui xantogenat în aceleaşi condiţii, permite în multe cazuri să crescă extracţia, să se reducă consumul şi să crescă viteza de flotare. Această combinaţie este valabilă numai pentru xantogenaţii a căror lanţ alchilic au pînă la patru atomi de carbon [58].

Xantogenații a căror grupă apolară conține o dublă legătură, au capacitate de colectare mai redusă decît xantogenații cu catena saturată.

Xantogenații obișnuiți din alcooli aromatici (de exemplu, benzilic — $C_6H_5CH_2OC(S)SK$) au activitate colectoare mai redusă.

Dintre xantogenați cei mai folosiți sînt cei de potasiu, ca fiind mai stabili la păstrare.

În practică se folosesc xantogenații butilic, etilic, amilic, izoamilic, izopropilic, hexilic. În ultimul timp xantogenați sintetizați din alcooli superiori C_6—C_8 și C_7—C_9 s-au folosit cu rezultate foarte bune la flotația aurului din minereuri sulfurice, asigurînd extracții cu 5—10% absolute mai mari comparativ cu xantogenații etilic, propilic, izopropilic, izoamilic.

Xantații, sînt colectorii cei mai răspîndiți la flotarea mineralelor sulfurice, metalelor nobile, cuprului nativ, mineralelor oxidate de plumb, cupru, zinc (frecvent după sulfurizare). Ei flotează mai slab pirotina și blenda, dar cu o prealabilă activare a acestora cu ioni de plumb, cupru, flotarea decurge foarte efectiv.

Xantogenații nu au acțiune colectoare față de oxizi, silicați, alumosilicați și minerale ale metalelor alcaline-pămîntoase, fapt ce permite folosirea lor la separarea prin flotație a sulfurilor de mineralele sterile însoțitoare.

Xantogenații se folosesc de obicei în tulbureli cu $pH = 7$—12. În mediu acid și puternic bazic, xantogenații se descompun. Viteza de descompunere în mediu acid depinde de lungimea catenei apolare a xantogenatului.

Soluțiile apoase ale xantogenaților, imediat după pregătire, au reacție neutră și apoi devin alcaline ca urmare a descompunerii hidrolitice.

Descompunerea hidrolitică a xantogenatului este de nedorit deoarece produsele obținute (ROH, CS_2) nu posedă proprietăți colectoare.

Viteza de hidroliză și viteza descompunerii este mai mare în mediu acid. De aceea este de dorit ca flotația să decurgă în mediu alcalin. În mediu slab acid este recomandabil ca dozarea colectorului să se facă în porții. În tulbureli foarte acide, xantogenații nu sînt efectivi. Pe măsura creșterii temperaturii soluțiilor și a scăderii concentrației, viteza de hidroliză a xantatului crește.

Pentru teoria și practica flotației sînt importante cunoștințele referitoare la cinetica descompunerii hidrolitice a R—O—C(S)SMe, deoarece acțiunea colectoare a xantogenaților depinde de concentrația lor. Studiind stabilitatea cinetică a soluțiilor de xantogenat butilic și considerînd că acțiune colectoare asupra sulfurilor metalelor grele au nu numai xantogenații metalelor alcaline ci și acidul xantogenic, s-a determinat gradul de stabilitate (α) al soluțiilor apoase ROCSSK, după relația:

$$\alpha = \frac{C_{ROCSSK} + C_{ROCSSH}}{C_{o\ ROCSSK}}$$

și a rezultat influența timpului de păstrare și a concentrației inițiale a xantogenatului butilic asupra gradului de stabilitate a soluțiilor sale apoase (fig. 6.10).

Din figura 6.10 rezultă că α a aceleiași soluții scade cu timpul. Caracterul schimbării gradului de stabilitate a soluției, cu timpul, este același la orice concentrație inițială de ROCSSK.

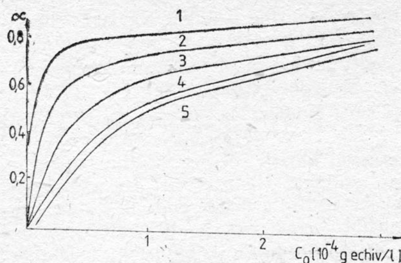


Fig. 6.10. Gradul de stabilitate a soluțiilor apoase de xantogenat butilic în funcție de concentrație și timp de păstrare, ore: 24(*1*), 48(*2*), 96(*3*), 192(*4*), 264(*5*).

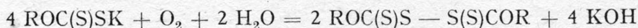
S-a stabilit că independent de timpul de păstrare a soluțiilor relația α în funcție de $C_{o\ ROCSSK}$ se aproximează prin ecuația:

$$\alpha = \frac{a C_{o\ ROCSSK}}{b + C_{O ROCSSK}}$$

în care *a* și *b* sînt constante dependente de timpul de păstrare.

Se consideră că relațiile stabilite pentru xantogenatul butilic pot fi extrapolate pentru xantogenații cu alte lungimi ale radicalului hidrocarburic [59].

Xantogenații se pot oxida formînd dixantogenați, după reacția:



$$4\ ROC(S)SK + O_2 + 2\ H_2O = 2\ ROC(S)S — S(S)COR + 4\ KOH$$

Oxidarea xantogenaților metalelor alcaline de către oxigenul din apă este un proces termodinamic spontan. După datele din tabelul 6.3 rezultă că dixantogenatul este un produs intermediar de oxidare, în soluția de xantogenat butilic de potasiu are loc oxidarea $(ROCSS)_2$ pînă la CO_2, CS_2 și H_2O.

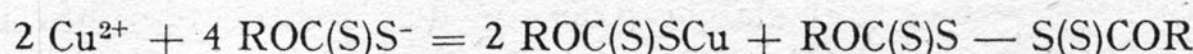
Acțiunea colectoare a soluției de colector sulfhidric va fi determinată de conținutul de ROCSSK, ROCSSH și $(ROCSS)_2$, conținutul de dixantogenat în soluția de xantogenat butilic de potasiu este foarte redus, iar concentrația de acid xantogenic în orice moment depășește concentrația de $(ROCSS)_2$.

Tabelul 6.3

Influența timpului de păstrare și a *pH*-ului soluției asupra stabilității cinetice a xantogenatului butilic de potasiu

*p*H	Timpul de păstrare a soluției [h]	Concentrația [g.echiv/l]		
		$(C_{ROCSSK}+C_{ROCSSH}) \cdot 10^5$	$C_{(ROCSS)_2} \cdot 10^5$	$C_{ROCSSK_{oxid}} \cdot 10^5$
5,6	24	3,09	0,053	0,212
	48	1,66	0,082	0,329
	72	1,06	0,080	0,319
	120	0,49	0,073	0,292
	240	0,08	0,057	0,228
5,8	24	3,56	0,061	0,244
	48	2,38	0,096	0,385
	72	1,61	0,093	0,372
	120	0,90	0,088	0,350
	240	0,30	0,084	0,335
6,0	24	4,33	0,042	0,170
	48	3,33	0,070	0,281
	72	2,83	0,081	0,324
	120	2,06	0,080	0,319
	240	0,83	0,076	0,303

Dixantogenații se mai formează și sub acțiunea ionilor de cupru. În acest caz se formează xantogenatul de cupru monovalent și emulsie de dixantogen:



$$2\ Cu^{2+} + 4\ ROC(S)S^- = 2\ ROC(S)SCu + ROC(S)S - S(S)COR$$

Dixantogenații au acțiune colectoare mai redusă decît xantogenații și au acțiune colectoare bună asupra cuprului cementat.

Stabilitatea xantogenatului la păstrare depinde de puritatea lui; cu cît este mai pur cu atît se păstrează mai bine. Firmele Cyanamid și Dow Chemical din SUA livrează xantații sub formă de pelete, granule, cu scopul creșterii stabilității.

Xantogenații amilic se produc ca săruri de potasiu, iar xantogenații altor alcooli se produc ca săruri de sodiu, aceasta cu scopul de a reduce costurile.

În țara noastră se produc xantat etilic, izobutilic. În SUA — firma Cyanamid produce xantații: 301 — xantat secundar butilic de sodiu; 302, 325 — xantat etilic; 317 — xantat izobutilic de sodiu; 343 — xantat izopropilic de sodiu; 350 — xantat amilic de potasiu. Firma Dow Chemical produce xantații: Z3 — etilic de potasiu; Z4 — etilic de sodiu; Z5 — secundar amilic de potasiu; Z6 — amilic de potasiu; Z9 — izopropilic de potasiu; Z10 — hexilic de potasiu; Z 11 — izopropilic de sodiu; Z12 — secundar butilic de sodiu; Z14 — izobutilic de sodiu.

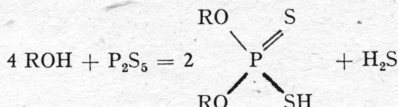
În URSS se produc xantați de potasiu etilic, butilic, amilic, izoamilic și izopropilic, cu activitate 76—87%, umiditate 5—19%, conținut KOH liber maxim 0,1—0,2%.

b. **Derivații acidului ditiofosforic. Ditiofosfații sau aerofloații** sînt acizi diaril sau dialchilditiofosforici, sau sărurile lor alcaline ori de amoniu.

Deosebirea față de xantogenați constă în faptul că au doi radicali apolari independent legați de atomul central (fosfor), datorită valenței mai superioare a fosforului (cinci), comparativ cu carbonul (patru). Tiofosfații, ca produși de reacție a pentasulfurii de fosfor cu fenolii, alcoolii, tioalcoolii, mercaptani, amine, reprezintă o gamă largă de reactivi.

În practică se folosesc ditiofosfații fie sub forma acizilor liberi (radicali arilici), fie sub forma sărurilor de sodiu, potasiu, amoniu, ale acizilor ditiofosforici (de obicei cu radicalii alchilici).

Procedeul obișnuit de obținere — reacția fenolului sau alcoolului cu pentasulfura de fosfor, decurge după reacția:



Prezența în aerofloați a doi radicali apolari facilitează creșterea rapidă a activității de flotație pe măsura alungirii radicalului, mai mult decît în cazul xantogenaților.

De exemplu, ditiofosfații aromatiți după activitatea de flotare echivalează cu xantogenatul etilic, pe cînd ditiofosfatul izoamilic nu este mai prejos decît xantogenatul butilic.

Pe măsura alungirii catenei scade produsul de solubilitate al sării (aproximativ de 4—4,2 ori la un radical CH_2 în cazul metalelor monovalente).

Ramificarea catenei alchilice (izostructură) de obicei conduce la creşterea solubilităţii.

Sub acţiunea apei ditiofosfaţii se descompun.

Acest proces în mediu **slab** acid decurge atît de încet încît nu influenţează rezultatele flotaţiei.

Prezenţa apei însoţită de temperatură ridicată conduce la descompunerea hidrolitică, însoţită de degajarea hidrogenului sulfurat. Impurificarea cu var, ciment, conduce la neutralizearea acidului diarilditiofosforic, însoţită de degajarea căldurii şi de intensă descompunere. Impurităţi de pentasulfură de fosfor, acţionînd cu apa, de asemenea degajează hidrogen sulfurat. Aerofloaţii neutralizaţi cu amoniac posedă cea mai ridicată stabilitate la păstrare şi au o bună solubilizare în apă.

În tehnica neutralizării cu amoniac a aerofloaţilor s-au asimilat procedee cu randamente superioare, ln care sinteza acidului ditiofosforic are loc în mediu de petrol lampant, după care în amestecul de reacţie se barbotează amoniac gazos pînă la neutralizare [62; 63, 46].

La fabricaţia sărurilor de amoniu ale esterilor acidului ditiofosforic în scopul reducerii numărului de faze ale procesului tehnologic şi al creşterii stabilităţii în timp a produsului, s-a elaborat un procedeu la care acidul ditiofosforic format se diluează cu un produs secundar rezultat în industria cauciucului după care se neutralizează cu amoniac şi se obţine produsul finit sub formă de pastă semifluidă şi cristale [73].

Cu ionii metalelor grele acizii ditiofosforici formează precipitate greu solubile de Pb, Hg, Ag, Bi, Cu, Cd, Pd, Pt, Ir, Rh, Sn, Sb, As [40].

În ţara noastră se produce fozocrezol (aerofloatul crezilic) cu cca 25% pentasulfură de fosfor şi aerofloaţi alcoolici. Privind fabricaţia de aerofloaţi alcoolici în prezent în ţara noastră se produc aerofloaţii RC-24 (etilic + izobutilic), RC-33i (izopropilic) şi RC-44i (diizobutilic), care au acţiune specifică la flotaţia mineralelor de cupru, zinc şi se pot utiliza atît la flotaţia primară în amestec cu colectorii pe bază de xantaţi, dar mai ales la flotaţia de separare, cînd se obţin concentrate individuale de calitate îmbunătăţită.

În URSS s-au produs aerofloaţi lichizi — crezilic şi xilenolic, care s-au folosit cu succes la prepararea minereurilor polimetalice şi a minereurilor de cupru oxidate, însă în prezent producţia a fost sistată din considerente de puritate a mediului înconjurător. Aceşti reactivi fenolici se mai folosesc în alte ţări.

Dintre aerofloaţii alcoolici mult timp în URSS s-a produs numai aerofloatul butilic SK (sub formă de pulbere) însă în prezent toţi aerofloaţii alcoolici se produc în stare lichidă, ei au calitatea bună şi corespund cerinţelor sanitare (lipsa degajării de mirosuri iritante şi a degajărilor de hidrogen sulfurat). Aerofloaţii etilic şi izopropilic au o fluiditate ridicată (tabelul 6.4).

Dacă produsele chimic pure dibutilditiofosfat de potasiu ori sodiu sînt lichide cu curgere bună într-un spectru larg de concentraţie, produsul tehnic aerofloat normal butilic de sodiu posedă o viscozitate anormală care probabil se datorează impurităţilor rezultate în procesul de fabricaţie, motiv pentru care este de dorit realizarea aerofloatului normal butilic de potasiu ce este un lichid cu fluiditate bună.

În SUA şi alte ţări se produc următorii aerofloaţi:

aerofloat 15 — aerofloat crezilic cu 15% pentasulfură de fosfor;

aerofloat 25 — aerofloat crezilic cu 25% pentasulfură de fosfor;

Tabelul 6.4

Proprietățile fizice ale aerofloaților de sodiu lichizi (URSS)

Tipul aeroflotului	Concentrația [%]	Densitatea la 20°C [g/cm³]	Timpul de curgere*) [s]	Viscozitatea	
				Grade Engler	cP la 20°C
Etilic	71,4	1,1785	37	1,40	6,8
Izopropilic	46,2	1,1702	32	1,11	3,4
Izobutilic	50,8	1,1285	80	3,03	22,6
N-butilic	62,6	1,1823	360	13,64	110,8

*) Timpul de curgere este dat pentru 200 ml de substanță (pentru apă timpul de curgere în vîscosimetrul folosit a fost de 26,4 s).

N o t ă . Toți aerofloții sînt substanțe lichide de culoare închisă și cu viscozitate diferită.

aerofloat 31 — aerofloat 25 + 6% tiocarbanilidă;
aerofloat 33 — compoziție necunoscută;
aerofloat 135 — compoziție necunoscută;
aerofloat 194 — compoziție necunoscută;
aerofloat 208 — amestec 1 : 1 dietil și dibutilditiofosfat de sodiu;
aerofloat 211 — diizopropilditiofosfat de sodiu;
aerofloat 226 — dibutilditiofosfat de amoniu;
aerofloat 238 — secundar dibutilditiofosfat de sodiu;
aerofloat 242 — aerofloat crezilic neutralizat cu amoniac;
aerofloat 243 — similar cu aerofloat 211;
aeroflot 249 — diamilditiofosfat de sodiu;
speld 1333 — analog cu aerofloat 31;
speld 3456 — compoziție necunoscută;
fozocrezol 13 —analog cu aerofloat 25.

Ditiofosfații sînt mai puțin răspîndiți în practică decît xantogenații, însă prezintă importanță. Fiind colectori mai slabi, în combinație cu xantogenații permit obținerea unor bune rezultate, crescînd eficacitatea xantogenaților.

Aerofloații lichizi sînt numiți acizi diaril(dialchil)-ditiofosforici. Sărurile metalelor alcaline cu acizi dialchilici sînt numite aerofloați solizi.

Dintre aerofloații lichizi se folosesc aerofloații crezilic și xilenolic.

Ditiofosfații crezilici se obțin ca urmare a reacției crezolului cu pentasulfura de fosfor.

În funcție de compoziție, după conținutul procentual al pentasulfurii de fosfor în masa de reacție, deosebim Aerofloat 14, 25; Aerofloatul 31 care conține 25% pentasulfură de fosfor și 6% tiocarbanilidă. Proporția după conținut a celor trei izomeri ai crezolului (meta, orto, para) determină activitatea colectoare a aerofloatului. Cel mai activ este metacretolul, apoi paracrezolul, iar aerofloatul ortocrezilic are activitatea cea mai redusă, de aceea conținutul ortocrezolului în crezol tehnic, destinat fabricării aerofloatului, trebuie să fie cît mai redus.

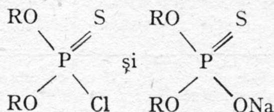
Aerofloații hidrolizați. Se obțin prin hidroliza acizilor diarilditiofosforici cu cantități reduse de apă și încălzire moderată.

Produsele de hidroliză a acizilor diarilditiofosforici, aerofloatul crezilic hidrolizat sau aerofloatul xilenolic hidrolizat, nu sînt neutralizate sau

se neutralizează cu amoniac la fel ca în cazul aşa-numiţilor aerofloaţi amoniacali.

Pentru neutralizarea acizilor dialchilditiofosforici este preferabil să se folosească sodă caustică la fel cum se face pentru aerofloat butilic. Aerofloaţii hidrolizaţi, în special cei alcoolici cu conţinut ridicat de dialchilmonotiofosfaţi, $(RO)_2$ PSONa, sînt colectori buni pentru cupru cementat, sulfuri fine, fiind mai selectivi decît aerofloaţii iniţiali.

În SUA la flotarea minereurilor de cupru şi de cupru-molibden se folosesc cloranhidridele acizilor monotiofosforici şi acizi dialchilmonotiofosforici



Dialchilmonotiofosfaţii posedă activitate maximă de flotaţie la 15% substanţă activă.

În URSS dintre aerofloaţii hidrolizaţi la flotarea cementului de cupru se folosesc dialchilmonotiofosfaţi:

dietilmonotiofosfat de sodiu — $(C_2H_5O)_2P(S)ONa$
dietilmonofosfat de amoniu — $(C_2H_5O)_2P(S)ONH_4$
dibutilmonotiofosfat de amoniu — $(C_4H_9O)_2P(S)ONH_4$ şi
cloranhidrida acidului
metiletiltiofosforic — $CH_3OC_2H_5OP(S)Cl$.

Aceşti reactivi au un efect colector mai puternic asupra cuprului cementat decît aerofloaţii crezilic şi xilenolic, în special cînd tulbureala conţine ioni de cupru şi clor, fapt explicat prin aceea că monotiofosfaţii nu formează reziduuri insolubile cu ionii de cupru în concentraţiile prezente în tulbureală.

Dialchilmonotiofosfaţii au efect colector şi asupra sulfurilor, în special pentru particule fine. Particulele mai mari se flotează greu cu monotiofosfaţi, dar particulele fine se flotează aproape la fel ca şi cu ditiofosfaţi. Monotiofosfaţii sînt foarte selectivi, au un efect colector puternic faţă de blenda activată şi asupra mineralelor de cupru şi nu flotează pirita.

Cloranhidrele acizilor monotiofosforici sînt colectori mai slabi.

Dialchilditiofosfaţi. Se obţin din reacţia pentasulfurii de fosfor cu alcooli urmată de neutralizarea cu sodă sau bicarbonat de amoniu a acidului ditiofosforic liber. Se obţin ca săruri de potasiu, sodiu sau amoniu ale acizilor dialchilditiofosforici pe baza alcoolilor etilic, izopropilic, butilic, izobutilic şi izoamilic.

Se folosesc pentru flotaţia minereurilor de cupru, zinc şi metale nobile. Consumul lor nu depăşeşte 100—125 g/t.

Pe lîngă alcooli inferiori, pentru sinteză se utilizează şi alcooli superiori (octilic, nonilic, decilic, sau amestec C_6—C_8). Se folosesc dialchilditiofosfaţi din aceşti alcooli la activitate de 50—80%.

Îşi găsesc întrebuinţarea la flotarea minereurilor de zinc, cupru în special atunci cînd trebuie de separat pirita de mineralele de cupru şi zinc. Se mai folosesc la flotarea minereurilor auro-argentifere, uneori în amestec cu alţi reactivi cum ar fi cu tiocarbanilida ori xantat la flotarea minereurilor plumboase.

În prepararea minereurilor de Cu—Ni, la flotaţia pentru cupru este indicată folosirea aerofloatului butilic împreună cu spumant metilizobu-

tilcarbinol. La minereurile de Cu—Mo aerofloații alcoolici sînt selectivi față de molibdenită și mineralele de cupru. Extracție mai mare de cupru se obține cu aerofloați izobutilic și izopropilic. Aerofloatul izopropilic extrage mai puțin pirită decît aerofloații butilic și izobutilic. Aerofloații alcoolici se folosesc și la prepararea minereurilor de Pb—Zn și Cu—Zn. S-au dovedit eficienți aerofloații din alcooli superiori la flotația formelor oxidate de galenă.

Însușirile spumante ale aerofloaților se manifestă direct în funcție de minereuri. La prepararea minereurilor concrescute de Cu—Ni aerofloații se dozează ca spumanți, la minereurile filoniene cu Cu—Ni s-a dovedit optimă folosirea lor în amestec cu spumanți alcoolici. La minereurile Cu—Mo uneori se constată exces de spumare ce îngreunează îngroșarea și separarea concentratului colectiv.

După capacitatea de spumare, stratul cel mai mare de spumă îl formează aerofloatul izobutilic și cel mai mic aerofloatul izopropilic. După viteza de formare a spumei, aerofloații se ordonează astfel: butilic > izobutilic > izopropilic.

Aerofloatul butilic crează stratul cel mai mare de spumă la $pH \sim 8$ și apoi la pH ridicat, cel izobutilic la pH ridicat, iar la aerofloatul izopropilic capacitatea de spumare variază puțin în limitele pH de la 8 la 10. Spumarea în cazul folosirii aerofloaților se reglează prin alegerea tipului și consumului aerofloatului, a alegerii pH-ului optim și uneori folosind spumanți [64].

Firmele și uzinele din SUA, RF Germania, Japonia, URSS și din alte țări produc aerofloații într-un asortiment larg, de regulă în soluții concentrate apoase, ce în comparație cu produsele cristaline se obțin la costuri mai reduse și simplifică folosirea în uzinele de preparare. În străinătate producătorul principal al aerofloaților este firma Cyanamid Co.

Aerofloații alcoolici produși de firma Cyabamid (SUA) au caracteristica prezentată în tabelul 6.5.

Tabelul 6.5

Caracteristica aerofloaților alcoolici produși de firma Cyanamid Co (SUA)

Indicator	Tipul aerofloatului						
	Etilic de sodiu	208 amestec etilic cu izobutilic	211 izopropilic de sodiu	238 secundar butilic de sodiu	240 metil-amilic de sodiu	3477 izobutilic de sodiu*)	3501 izoamilic de sodiu
Densitatea la 30°C	1,20	1,15	1,15	1,12	1,05	1,12	1,08
Vîscozitate [cP] la 0°C	26	25	31	45	26	41	38
la 30°C	6	7	8	12	7	11	10
Începutul cristalizării [°C]	−4	−12	−10	−12	6	2	4
Capacitatea de curgere [°C]	−9	−15	−10	−13	—	−13	−4
Trecere în stare solidă [°C]	−13	−29	−20	−26	−4	−25	−9

*) Firma Minerek (SUA) produce ditiofosfat analog Minerek 2074 și 2044.

Notă. Aerofloații sînt lichide incolore ori gălbui; pH de la 11,5 la 13,3.

După datele firmei Cyanamid Co aerofloatul etilic este foarte selectiv pentru separarea blendei de pirită și alte sulfuri precum și la flotația mineralelor de cupru. Aerofloatul 208 este mai mult folosit la separarea mineralelor de Au, Ag, Cu, de sulfurile de zinc fiind foarte eficient și atunci cînd este un conținut ridicat de forme metalice de Cu, Au, Ag în stare liberă. Se folosește în amestec cu aerofloatul secundar butilic. Dacă aurul este parțial liber și parțial asociat cu pirita ori alte sulfuri, atunci aerofloatul 208 se folosește împreună cu aerofloatul crezilic (Aero 25).

Aerofloatul izopropilic 211 se folosește în circuitele de zinc pentru separarea sfaleritei și marmatitei de pirită, fiind eficient pentru șlamurile de sfalerită.

Aerofloații 238 și 249 similar altora sînt colectori eficienți pentru Au, Ag, minereuri de Cu și Zn.

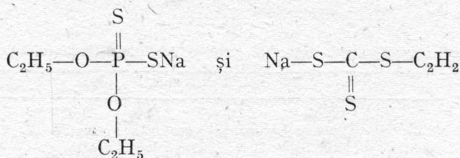
Aerofloatul 3477 favorizează creșterea extracției de Cu, Ag, Zn, la separarea de sulfurile de Ni, As, Fe activate cu ioni de cupru. Este recomandat pentru îmbunătățirea extracției metalelor prețioase Pt, Au, Ag.

Reactivul 3501 este similar cu 3477 dar mai puternic colector decît aceasta însă comparativ cu xantogenații este mai selectiv față de pirită la flotația cuprului și zincului.

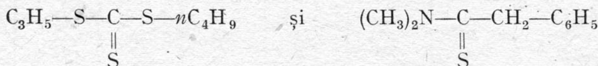
Din cele prezentate rezultă că aerofloații alcoolici sînt colectori-spumanți specifici la flotația diferitelor tipuri de minereuri, dar însușirile lor deocamdată nu sînt suficient folosite și folosirea lor la prepararea minereurilor de metale neferoase poate conduce la creșterea indicatorilor tehnologici inclusiv la creșterea extracției metalelor prețioase.

Selectivitatea ridicată a aerofloaților se manifestă în principal în cazul minereurilor ce conțin importante cantități de pirită, la care s-a demonstrat experimental că aerofloații nu se pot fixa chimic pe pirită, deoarece în mediu alcalin nu formează cu ionii de fier compuși suficient de stabili [65].

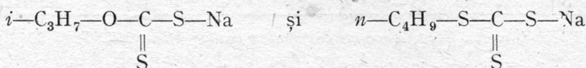
Pentru minereuri sulfurice de cupru—molibden s-a propus folosirea dietilditiofosfatului în amestec cu etiltritiocarbonat



precum și amestec S alil S *n* butiltritiocarbonat și N, N dimetil S benzilditiocarbamat

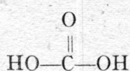


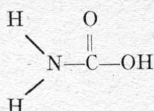
Pentru flotarea minereurilor de plumb—zinc s-a propus amestecul de colectori: săruri de sodiu ale xantatului izopropilic și *n*-butiltritiocarbonat

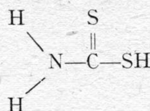


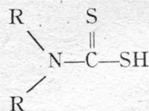
Raportul de greutate al amestecurilor menţionate variază de la 9 : 1 la 1 : 9 optimum fiind raportul 40 : 60 la 60 : 4. Folosirea amestecului conduce la rezultate mai bune decît în cazul unui singur colector [66].

c. **Derivaţii acidului ditiocarbaminic.** Prin înlocuirea grupei hidroxil cu grupa amină în acidul carbonic, teoretic se obţine acidul carbaminic, apoi înlocuind doi atomi de oxigen cu sulf şi doi atomi de hidrogen cu un radical apolar se obţine acidul dialchilditiocarbaminic:


acid carbonic


acid carbaminic


acid ditiocarbaminic


acidul dialchil (aril) ditiocarbaminic)

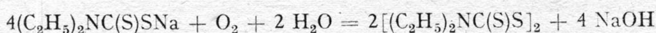
Acest acid este instabil, însă din el se pot obţine săruri şi esteri care sînt mai stabile.

Ditiocarbamaţii practic se obţin prin acţiunea aminelor secundare cu sulfura de carbon urmată de neutralizarea acidului dialchil sau diarilditiocarbaminic cu hidroxid de sodiu.

Ditiocarbamaţii şi derivaţii lor sînt colectori neionogenici eficace pentru sulfuri, asemănători xantogenaţilor. În unele cazuri, de exemplu sulfurile fin concrescute sau pentru minereurile parţial oxidate, ditiocarbamaţii au acţiune colectoare superioară. Se folosesc mai rar deoarece sînt mai scumpi decît xantogenaţii. Arilditiocarbamaţii nu sînt buni colectori. În funcţie de aminele folosite, primară sau secundară, se obţin mono sau dialchilditiocarbamaţi.

Mono sau dialchildiocarbamaţii folosiţi drept colectori se dizolvă uşor, solubilitatea scăzînd pe măsura creşterii lanţului apolar. Stabilitatea scade pe măsura scăderii *p*H-ului. Sînt stabile sărurile de sodiu şi amoniu.

Ditiocarbamaţii se oxidează uşor cu oxigenul dizolvat în tulbureală, formînd dicarbamida după reacţii analoage oxidării xantogenaţilor:



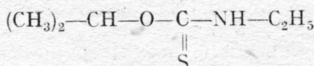
$$4(C_2H_5)_2NC(S)SNa + O_2 + 2\,H_2O = 2[(C_2H_5)_2NC(S)S]_2 + 4\,NaOH$$

Aceste disulfuri (denumite tiuramidsulfuri) sînt stabile şi greu solubile în apă.

Mecanismul colector al ditiocarbamaţilor este asemănător cu cel al xantogenaţilor.

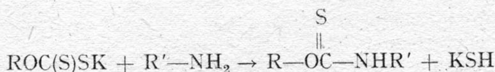
Ditiocarbamaţii se fixează stabil pe suprafaţa mineralelor. În acelaşi timp are loc coadsorbţia tiuramidsulfurii.

În SUA o largă întrebuinţare o are colectorul Z-200, ce reprezintă 0-izopropil N—etiltionocarbamat.



$$(CH_3)_2\text{—}CH\text{—}O\text{—}\underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{—}NH\text{—}C_2H_5$$

obţinut prin prelucrarea xantaţilor cu alchilamine în mediu apos după reacţia:



$$ROC(S)SK + R'\text{—}NH_2 \rightarrow R\text{—}O\overset{\overset{S}{\|}}{C}\text{—}NHR' + KSH$$

Colectorul Z-200 se folosește drept colector selectiv pentru flotația sulfurilor de cupru și blendei activate în prezența piritei [43]. Este un reactiv mai eficient pentru calcopirită, molibdenită decît xantații și ditiofosfații. În limitele $pH = 7—11$, selectivitatea față de pirită este mai bună decît a xantogenaților. Tionocarbamații se fixează slab pe pirită și prin spălare se înlătură ușor. Sînt rezistenți în mediu acid și alcalin, posedă proprietăți și de spumanți.

În URSS s-au sintetizat 0—izopropil N—metiltionocarbamat (ITK), O—butil N—benzoiltionocarbamat (BBTK), 0—butil N—etiltionocarbamat (BETK), 0—butil N—metiltionocarbamat (TK). Toți acești reactivi s-au dovedit foarte selectivi față de pirită, deosebindu-se în mod special BBTK [40].

Tionocarbamații la concentrații practicate în flotație nu formează cu cationii de cupru compuși insolubili, de aceea folosirea lor în procesele de flotație — hidrometalurgie — ce au conținut ridicat de cupru în faza lichidă sînt mai eficienți decît xantații și aerofloații. La prelucrarea minereurilor oxidice de cupru după schema leșiere—cementare—flotație asigură extracții de cupru cu 3—5% mai mari decît cu aerofloați. La flotația minereurilor de cupru-zinc în special cele cu raport Cu/Zn nefavorabil, folosirea ITK în locul xantatului permite extracția unei fracții bogate cu 20—25% Cu și extracție 40—60%, ce ușurează selecția ulterioară și reduce pierderile de zinc în concentratul de cupru.

ITK la flotația primară și xantatul butilic la flotația de control a minereurilor de Cu—Mo asigură creșterea extracției cuprului și molibdenului. ITK asigură o eficiență ridicată a separării concentratelor de Cu—Mo flotate cu amestec de tionocarbamați și xantați. Selectivitatea ridicată a ITK s-a stabilit și la flotația fracției grele obținute din minereuri filoniene de Cu—Ni, la separarea fainsteinului Cu—Ni, ce reprezintă un concentrat colectiv de sulfuri. ITK are o mai mare putere colectoare decît xantogenații asupra sulfurilor secundare de cupru la separarea lor de sulfurile de nichel [67].

Tionocarbamații au capacitate colectoare redusă față de pirită, adsorbția lor este de 3—4 ori mai mică decît a xantaților, tionocarbamații fixîndu-se instabil.

La dozarea amestecului tionocarbamați, xantați efectul sinergetic apare la consumuri reduse de xantați. În cazul minereurilor de cupru—molibden s-a stabilit că tionocarbamații trebuie dozați în capul procesului la flotația primară, la concentrații care să asigure lipsa lor în faza lichidă la flotația de control unde se dozează xantații.

Astfel se asigură extracție ridicată pentru mineralele de cupru, molibden, se evită coadsorbția ITK și xantatului pe pirită, evitîndu-se astfel dereglarea selectivității procesului. De aici necesitatea că la stabilirea regimului de reactivi al flotației minereurilor de Cu—Mo piritoase, în fiecare caz concret să se aleagă un asemenea dozaj de tionocarbamat care să asigure extracția maximă a mineralelor principale de cupru—molibden la flotația primară, să se evite ori să se reducă la minimum existența lui în faza lichidă la flotația de control, pentru a evita efectul sinergetic datorat coadsorbției ITK și xantatului pe pirită, ceea ce ar conduce la flotația intensivă a acesteia și la deranjarea selectivității separării [68].

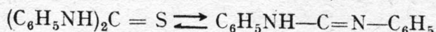
La studiul influenței structurii grupei alchilice asupra însușirilor colectoare ale tionocarbamaților la flotația sulfurilor de cupru și pirită, a rezultat că pe măsura creșterii lungimii lanțului grupei N—alchilice de la

N—metil (C_1), la N—butil (C_4) păstrînd constantă grupa O—alchilică, crește extracția mineralelor la flotație, adică creșterea lungimii grupei alchilice, crește însușirile colectoare. Cu acestea se reduce solubilitatea reactivului, ce duce la creșterea hidrofobității suprafeței mineralului, după adsorbția colectorului. Grupele O—alchilice scurte cu izostructură au putere colectoare mai bună. Flotabilitatea mineralelor de cupru și pirită cu tionocarbamați similar flotației cu alți colectori sulfhidrici (xantați, ditiofosfați ș.a) scade în următoarea ordine: calcozină, calcopirită, covelină, bornit, pirită. S-a stabilit că flotația covelinei și bornitului cu tionocarbamați decurge mai bine decît cu alți colectori sulfhidrilici, cea mai mare deosebire în flotoactivitatea mineralelor și în capacitatea de colectare a tionocarbamaților constatîndu-se în mediu alcalin. Mineralele de cupru la valorile *p*H studiate (5,0; 8,5; 10,5) flotează mai bine decît pirita. Dintre tionocarbamați, cei ce conțin grupa alchilică O—izopropil asigură o mai bună separare a mineralelor de cupru de către pirită [69].

Pentru extracția metalelor din minereuri s-au brevetat amestecuri din minimum doi diferiți tionocarbamați cu formula generală R—N(H)—C(=S)—OR' în care R și R' sînt radicali alchilici, fiecare conținînd 1—6 atomi de carbon (metil, etil, propil, *n*-butil, tetrabutil, izoamil sau *n*-hexil).

S-au brevetat de asemenea amestecuri în care sînt 30—55 părți O—izopropil N—etiltionocarbamat și 70—45 părți O—izobutil N—metiltionocarbamat sau aceiași reactivi în 33—50 și 67—50 părți în greutate. Aceste amestecuri pot fi folosite într-un larg diapazon *p*H pentru extracția cuprului precum și la flotația Au, Ag, Zn din minereuri în care aceste metale sînt prezente în conținuturi mici. La flotația minereurilor cuprifere porfirice asemenea amestecuri asigură extracție mai mare a Mo comparativ cu folosirea individuală a tionocarbamaților. Asemenea compoziții sînt de perspectivă la flotația în mediu alcalin a sulfurilor de cupru și sulfurilor de zinc activate [70].

Tiocarbanilida este o combinație greu solubilă. În soluție apoasă se află în două forme tautomere între care se stabilește echilibru dinamic.



$$\underset{\text{I}}{(C_6H_5NH)_2C = S} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{C_6H_5NH{-}\underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{C}}{=}N{-}C_6H_5}$$

Acțiune colectoare posedă numai forma II, ce posedă un caracter acid și la care se înlocuiește ușor hidrogenul cu metal în grupa SH.

Este colector eficient pentru galenă și are o mare selectivitate la flotarea acesteia din minereuri polimetalice. De obicei, în formă uscată se dozează în moară la consumuri ce nu depășesc 0,1 kg/t.

Se poate dizolva în solvenți organici, de exemplu în ortotoluidină. Amestecul tiocarbanilidei cu ortotoluidină poartă denumirea de amestec T—T.

În practică tiocarbanilida se obține din reacția anilinei cu sulfura de carbon.

Difenilditiocarbazida [$(C_6H_5NH \cdot NH)_2\ C = S$]. Ca și tiocarbanilida există în două forme. Forma activă este aceea în care hidrogenul grupei amine se desparte de azot, se unește cu sulful și conferă combinației caracter acid, ceea ce permite acțiunea reactivului cu cationii mineralului.

O însușire importantă este posibilitatea de a flota mineralele de nichel și cobalt în prezența sulfurilor de cupru și fier.

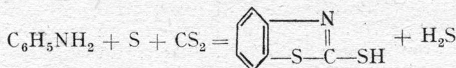
d. **Derivați organici ai hidrogenului sulfurat.** Prin înlocuirea unui atom de hidrogen din hidrogenul sulfurat cu un radical apolar se deduce formula mercaptanului.

Mercaptanii pot fi considerați ca alcooli la care un atom de oxigen din —OH este înlocuit de atomul de sulf, de aceea ei se mai numesc și tioalcooli. Seria aromatică a tioalcoolilor se numește tiofenoli, iar cea alifatică mercaptani.

Mercaptanii și tiofenolii posedînd grupa sulfhidrică SH au acțiune colectoare analoagă cu cea a xantaților, Ei au o puternică acțiune colectoare analoagă cu cea a xantaților; Ei au o puternică acțiune colectoare pentru sulfuri și unele minerale oxidate ca cerusitul, malachitul ș.a.

Dodecilmercaptanul, colector cu catenă lungă din clasa *n*-alchiltiolilor, posedă acțiune colectoare puternică față de mineralele sulfurice de metale neferoase. La flotația minereurilor de Cu—Mo cu dodecilmercaptan, extracția cuprului crește cu 2—10% și a molibdenului cu 5—40%. Comparativ cu xantații, dodecilmercaptanul crește cu 2—4% extracția aurului și cu 10% extracția metalelor din grupa platinei. La flotația mineralelor de Pb—Ni—Zn din diferite minereuri, dodecilmercaptanul are selectivitate bună față de sulfurile de fier și alte minerale însoțitoare [71].

Mercaptobenztiazol, (captax, aero 404) se obține prin condensarea anilinei, sulfului și sulfurii de carbon după reacția:



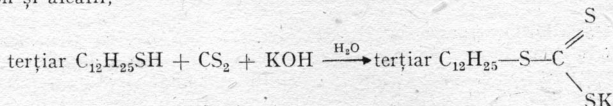
Este un produs insolubil în apă, dar în amestec cu sodă caustică se dizolvă ușor. Are acțiune colectoare numai în mediu alcalin. Este cunoscută folosirea împreună cu dibutilditiofosfat sau butilxantogenat la flotația cerusitului fără sulfurizare, precum și la flotația minereurilor oxidate de cupru cu sulfurizare prealabilă. Blenda se flotează cu acest reactiv numai după activare. Poate, de asemenea, să fie folosit la flotarea minereurilor aurifere oxidate.

e. **Alți colectori ce conțin sulf bivalent. Alchiltritiocarbonații** sînt analogi xantogenaților, avînd formula $R—S—C\begin{smallmatrix}\nearrow S \\ \searrow SK\end{smallmatrix}$ în care R este radical hidrocarburic.

Acțiunea lor colectoare față de sulfuri este similară cu cea a xantaților.

Alchiltritiocarbonații cu lanțul hidrocarburic scurt a miros neplăcut și sînt toxici, ceea ce face ca ei să nu fie folosiți la flotație.

Colector eficient este considerat dodeciltritiocarbonatul de potasiu—terțiar ce se obține prin acțiunea dodecilmercaptanului terțiar cu sulfura de carbon și alcalii,

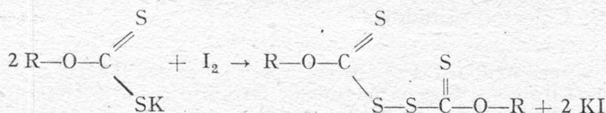


Acest reactiv după puterea colectoare este similar xantatului butilic. La hidroliza lui se formează dodecilmercaptan terțiar care are miros slab și toxicitate redusă. Tritiocarbonații au toxicitate mai redusă decît xantogenații.

Dialchildisulfurile sînt substanțe cu formula R—S—S—R în care R este radical hidrocarburic.

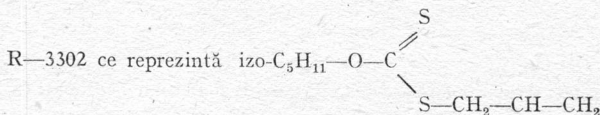
Disulfurile ce conțin în radicalul hidrocarburic atomi de oxigen au solubilitate ridicată, fapt ce îmbunătățește contactul reactivului cu suprafața mineralelor. Disulfurile sînt buni colectori pentru cementul de cupru. Are perspectivă de folosire di- (2—cloretoxietil) disulfura obținută din eter dicloretilic. Toate disulfurile au stabilitate chimică, fapt pentru care pot fi folosite în orice mediu de flotație.

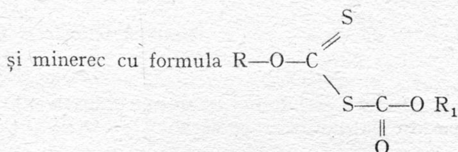
Dialchildixantogenații se obțin prin oxidarea la temperaturi joase cu diferiți oxidanți a xantogenaților metalelor alcaline după reacția:



Dialchilxantogenații sînt substanțe uleioase, practic insolubile în apă, chimic stabile în mediu alcalin și în special în mediu acid.

Printre derivații acidului xantogenic în prezent se folosesc cu succes în faza industrială la flotația sulfurilor reactivii:



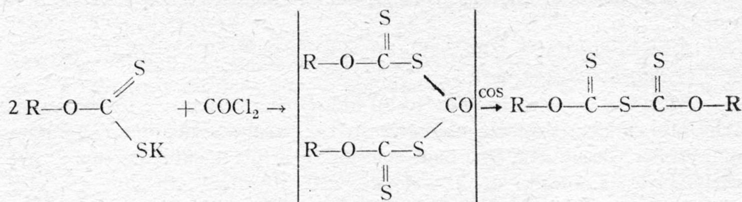


în care R și R_1 — radical hidrocarburic C_2—C_5.

Acești reactivi au afinitate ridicată pentru calcopirită și flotează prost pirita.

Studiul mecanismului de acționare cu mineralele menționate a condus la concluzia că este posibilă acțiunea chimică a dixantogenaților și în general a disulfurilor organice, care sînt capabile să disocieze la suprafața mineralelor și să formeze xantogenat metalic și să asigure o selectivitate ridicată a procesului [72].

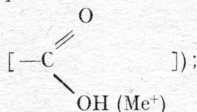
Tioanhidridele acizilor xantogenici sînt indicate pentru flotaţia cementului de cupru, care se obţin prin sinteza xantaţilor cu fosgen în mediu apos.



unde R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9

6.3. Colectori oxihidrilici

Colectorii oxihidrilici se folosesc în special pentru flotaţia mineralelor nesulfurice. În grupa colectorilor anionici oxihidrilici intră compuşi la care în partea polară a acestora, împreună cu alte grupe intră şi grupa OH sau OMe (unde Me—K^+; Na^+; NH_4^+), iar constanta de disociere decurge după schema ROH ⇆ RO^- + H^+ sau ROMe ⇆ RO^- + Me^+ şi este mai mare decît constanta de disociere a apei. Colectori oxihidrilici sînt de exemplu reactivii ce conţin acizi carboxilici şi săpunurile lor (grupa polară



alchilsulfaţi (grupa polară— OSO_3Me); alchil şi alchilarilsulfonaţi (—SO_3Me)

acizi hidroxamici (—C(=O)—NHOH) ş.a. Dintre aceştia cea mai largă întrebuinţare o au colectorii carboxilici ce sînt combinaţii organice ce conţin în moleculă una sau mai multe grupe carboxil —COOH şi radicalul hidrocarburic R.

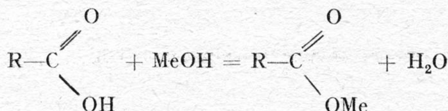
6.3.1. Acizi carboxilici şi sărurile lor

Acest tip de colectori cuprinde acidul oleic, oleatul de sodiu, acizi graşi sintetici, săpunul sulfatic, uleiul de tall, produse petroliere oxidate, petrolatum oxidat, reciclu oxidat, cherosen oxidat, săpun naftenic ş.a.Ei reprezintă produse în care componenţa flotoactivă sînt acizi graşi carbonici superiori, cu formula generală R—COOH.

Aceşti reactivi se folosesc la flotaţia minereurilor de fier, cromitei, scheelitei, fluorinei, carbonaţilor de calciu, magneziu, ilmentitei, mineralelor de metale rare, fosfaţilor, apatitei ş.a.

Prin înlocuirea în acidul carbonic a unei grupe OH printr-un radical rezultă seria omoloagă a acizilor carboxilici cu formula structurală $R-C\begin{matrix}/\!\!/ O\\ \diagdown OH\end{matrix}$.

Prin acţiunea acizilor carboxilici superiori cu alcalii se obţin săpunurile:



Acizii carboxilici cu greutate moleculară mare, denumiţi şi acizi graşi, împreună cu săpunurile lor, sînt colectori pentru majoritatea mineralelor.

Acizii carboxilici şi săpunurile lor sînt colectori mai slabi decît xantogenaţii şi ditiofosfaţii, fapt determinat de prezenţa în grupa solidofilă a grupei carbonil $=C=O$ care este puternic polară, cu afinitate mare către apă. Din acest motiv, acizii carboxilici cu greutate moleculară redusă precum şi săpunurile lor nu se folosesc drept colectori.

Se consideră că numărul de atomi de carbon în grupa apolară trebuie să fie peste 8 şi este mai bine dacă depăşeşte 12.

Pe de altă parte, acizii carboxilici cu peste 18—20 atomi de carbon în moleculă datorită solubilităţii foarte reduse nu se pot folosi drept colectori.

Pentru multe minerale s-a stabilit că capacitatea de colectare creşte pe măsura creşterii gradului lor de nesaturare (adică pe măsura creşterii numărului de legături duble).

Solubilitatea şi însuşirile colectoare ale acizilor carboxilici depind de lungimea catenei.

Pe măsura creşterii lungimii catenei scade solubilitatea şi creşte acţiunea colectoare.

Solubilitatea săpunurilor de asemenea scade pe măsura creşterii lungimii catenei.

Acţiunea colectoare a acizilor graşi depinde de structura radicalului apolar, de prezenţa legăturilor duble. Cînd grupa apolară a moleculei este formată dintr-un număr redus de atomi de carbon ramificarea catenei conduce la scăderea însuşirilor colectoare a reactivului, iar cînd numărul lor este relativ mare, ramificarea catenei conduce la amplificarea însuşirilor colectoare. Acţiune colectoare posedă acizii graşi ce conţin peste 12 atomi de carbon. Aceasta deoarece pentru acizii graşi este caracteristică formarea de săruri slab solubile doar cînd molecula are nu mai puţin de 8 atomi de carbon.

Pe măsura creşterii lungimii catenei creşte interacţiunea dintre molecule în soluţie şi scade solubilitatea sării acidului organic aproximativ de 4—4,2 ori pentru o grupă CH_2 în cazul sărurilor metalelor monovalente.

Dispersitatea soluţiilor apoase a acizilor graşi influenţează însuşirile lor de flotare. Formarea micelelor este favorizată de lungimea catenei. În

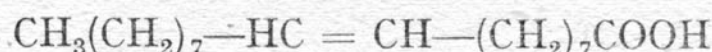
cazul flotației, acizii grași se dozează în stare naturală, iar săpunurile sub formă de soluții apoase.

Frecvent se practică dozarea sub formă de emulsii a acizilor grași.

Dintre acizii carboxilici cel mai studiat drept colector este acidul oleic $C_{17}H_{33}COOH$. El este un acid nesaturat, avînd o dublă legătură. Acidul corespunzător saturat este cel stearic $C_{17}H_{35}COOH$.

Importanță industrială au și analogii acidului oleic ce au număr mare de duble legături: acidul linolic $C_{17}H_{31}COOH$ și acidul linolenic $C_{17}H_{29}COOH$

Acidul oleic este reprezentantul tipic al acizilor grași nesaturați, avînd o singură legătură dublă în moleculă:



$$CH_3(CH_2)_7—HC = CH—(CH_2)_7COOH$$

Proprietățile și starea acidului oleic și săpunului său, oleatul de sodiu, sînt funcție de temperatură, concentrația colectorului și *p*H-ul mediului. Prin dozarea acidului oleic în tulbureli cu temperatură redusă, colectorul congelîndu-se formează granule (temperatura de topire a acidului oleic este 14°C). În cazul oleatului de sodiu, la concentrații reduse, starea sa nu depinde de temperatură, colectorul aflîndu-se sub formă de ioni și molecule solubilizate. La creșterea concentrației pînă la valori critice (250 mg/l) în soluție se formează micele.

Acidul oleic este aproape insolubil în apă, solubilitatea fiind 20 mg/l.

Acidul oleic tehnic conține 92—95% acizi grași și se caracterizează prin: indice de iod 80—105, indice de saponificare 175—210, indice de aciditate 175—200, temperatură de solidificare 10—34°C.

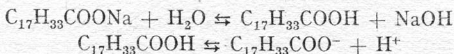
Acidul oleic este un puternic colector pentru minerale nesulfurice, avînd drept cation metale alcalinopămîntoase, în grupa cărora intră și multe minerale de gangă, fapt pentru care nu este folosit la flotația sulfurilor.

În mediu alcalin se fixează pe minerale în formă ionică, iar în mediu acid sub formă moleculară.

Posedă însușiri spumante, fapt pentru care procesul în multe cazuri se conduce fără dozarea spumantului. Consumul este foarte variabil de la sute de grame la kilograme. Uneori se dozează în amestec cu reactivi apolari.

Este un reactiv relativ scump, fapt pentru care este justificată tendința de înlocuire.

Oleatul de sodiu $C_{17}H_{33}COONa$, este săpunul acidului oleic. Fiind o sare a unei baze tari, oleatul de sodiu se hidrolizează în soluție apoasă:



$$C_{17}H_{33}COONa + H_2O \leftrightarrows C_{17}H_{33}COOH + NaOH$$
$$C_{17}H_{33}COOH \leftrightarrows C_{17}H_{33}COO^- + H^+$$

Din punctul de vedere al activității de flotare se deosebesc două forme de existență în soluție a oleatului de sodiu:

1) molecula de săpun nedisociat precum și produse de hidroliză — molecule nedisociate ale acidului oleic;

2) molecule electroneutre de săpun , oleat ioni și molecule de acid oleic.

Starea de disociere a acidului oleic și oleatului de sodiu este determinată de concentrația ionilor de hidrogen.

La concentrații ale acidului oleic peste solubilitatea lui ($7,1 \cdot 10^{-5}$ g. moli/l), concentrația ionilor de oleat se determină după formula: $[Ol^-] = 7,1 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{pH-10} = 0,71 \cdot 10^{pH-14}$

Calculîndu-se compoziția iono-moleculară a soluției de oleat de sodiu după această formulă, concentrația ionilor de oleat crește cu pH-ul. Concentrația ionului de oleat depinde foarte puțin de concentrația inițială și este determinată de pH-ul mediului.

După cum rezultă din figura 6.11, acidul oleic se ionizează în măsură însemnată numai în mediu alcalin.

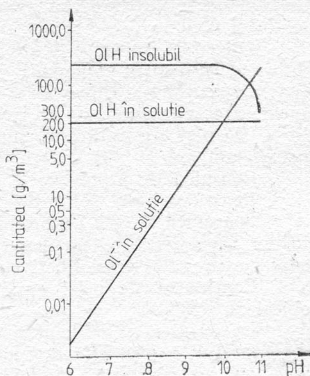


Fig. 6.11. Echilibrul acidului oleic în soluție (concentrația 270 g/m³).

Acidul oleic și oleatul de sodiu, în prezent se folosesc la flotația minereurilor nesulfurice inclusiv a celor de metale rare: de wolfram, molibden, beriliu, litiu, staniu ș.a., precum și pentru flotația apatitei, minereurilor de fier, baritei, fluorinei ș.a.

Silicații se flotează de către acizii grași doar atunci cînd conțin metale capabile să formeze compuși superficiali greu solubili cu acidul oleic, sau dacă mineralele sînt activate de asemenea metale. Cuarțul pur nu flotează cu acești colectori decît numai după activare cu cationi ai metalelor grele și alcalino-pămîntoase.

Temperatura influențează mult capacitatea de flotare a acidului oleic. Pentru a ridica capacitatea de flotare la temperaturi reduse, se folosesc solvenți organici ca petrol, emulgator OP-4, precum și încălzirea tulburelii. Duritatea apei determinată de ionii Mg^{2+} și Ca^{2+} de asemenea influențează flotarea formînd săpunuri, ce conduce la consumuri suplimentare și la deranjarea procesului. De aceea, colectorii carboxilici nu sînt efectivi în ape dure. Selectivitatea acidului oleic, a oleatului de sodiu sînt reduse. Selectivitatea poate fi îmbunătățită prin alegerea modificatorilor cum ar fi soda calcinată, silicatul de sodiu. Consumul de acid oleic este 0,2—0,7 kg/t și uneori mai mult. Avînd în vedere deficitul, prețul ridicat, acidul oleic și oleatul de sodiu sînt înlocuiți de produse tehnice ce conțin acizi nesaturați: ulei de tall, soapstok, petrolatum oxidat, acizi naftenici, săpun sulfatic ș.a.

Săpunul sulfatic este un produs secundar al industriei de celuloză, conține 50—60% săruri de sodiu ale acizilor grași și rezinici.

La flotație se folosește mai rar însă servește ca materie primă pentru obținerea uleiului de tall.

Uleiul de tall se obține prin descompunerea săpunului sulfatic cu acid sulfuric, componentul activ al acestui reactiv sînt acizii grași și rezinici. Compoziția uleiului de tall depinde de calitatea și tipul lemnului. Uleiul de tall obținut din conifere conține 35—40% acizi grași, 40—45% acizi rezinici, densitatea 1 g/cm³, indice de saponificare 170—190, indice de aciditate circa 160. Acizii grași sînt oleic, linolic și linolenic. Cantități mari ale acizilor rezinici nu sînt dorite deoarece se formează o spumă rezistentă, ce reduce calitatea concentratelor și îngreunează îngroșarea.

Pentru reducerea conținutului de acizi rezinici și a altor impurități, uleiul de tall brut se distilă. Uleiul de tall distilat conține 60% acizi grași și circa 30% acizi rezinici. Produsul are temperatura de solidificare sub 0°C, indicele de aciditate 180—190, indicele de iod 140—150. Avînd temperatura

scăzută de solidificare, un asemenea produs este foarte bun înlocuitor al acidului oleic.

Diferitele fracțiuni de ulei de tall se folosesc la flotație în locul acidului oleic (pentru minereuri cu fluorină, baritină, apatită, de wolfram, fier, mangan ș.a.). Într-o serie de cazuri cu ulei de tall se obțin rezultate superioare celor realizate cu acid oleic.

Cea mai eficientă este emulsia uleiului de tall cu sodă (1 : 0,05), cu petrol lampant (1 : 1), cu alchilsulfat de sodiu, sulfanol etc.

Consumurile și procedeele de dozare sînt similare cu ale acidului oleic.

Pentru o bună solubilizare, uleiul de tall poate fi polietoxilat.

Soapstock-ul este un produs obținut în industria de prelucrare a uleiurilor vegetale, fiind un deșeu de la rafinarea alcalină a acestora, deșeu care conține acizi grași liberi cu o greutate moleculară mare.

Conținutul de acizi grași saponificați în soapstock-uri atinge de obicei 50—70%.

La tratarea cu acid sulfuric a soapstock-urilor (de bumbac, soia, floarea soarelui, rapiță etc) are loc sulfoesterificarea acizilor grași care sînt colectori mai puternici decît soapstock-urile inițiale. Tratarea cu acid sulfuric permite obținerea unor reactivi cu proprietăți mai constante.

Sulfoesterificarea mărește de 300—500 ori capacitatea de fixare a soapstock-ului pe minerale.

Introducerea în moleculă a grupei OSO_2OH mărește mult solubilitatea soapstock-ului în apă.

Acizii naftenici sînt acizi carboxilici cu un radical naftenic, izociclic.

Acizii naftenici sînt prezenți în țiței. La prelucrarea țițeiului cu alcalii, ei trec în faza apoasă sub formă de săpunuri solubile. După separarea de țiței, faza apoasă se neutralizează cu acid sulfuric, formîndu-se din nou acizi naftenici, care plutesc la suprafață și se separă.

Amestecul de săruri ale acizilor naftenici cu metalele alcaline, cu hidrocarburi și apă, poartă denumirea de săpunuri naftenice. La descompunerea parțială a săpunului naftenic cu acid sulfuric se obține asidolul.

Conform condițiilor tehnice, conținutul de acizi naftenici este: 43% în săpun naftenic, 70% în asidol — săpun naftenic și 42 — 50% în asidol. Acizii naftenici și săpunurile lor sînt colectori mai slabi decît acidul oleic și uleiul de tall, posedînd puternice însușiri spumante. Sînt mai puțin sensibili la temperaturi scăzute — și mai puțin afectați de duritatea apei. Săpunul naftenic este folosit la flotația baritei. În țara noastră naftenatul de sodiu este folosit la flotarea șlamului de cărbune.

Tot în categoria acizilor naftenici poate fi cuprins și petrolul oxidat, care este un produs de oxidare a petrolului lampant cu oxigenul aerului în prezența catalizatorilor. Pentru îmbunătățirea însușirilor colectoare se saponifică. Se folosește la flotarea cărbunelui.

Petrolatumul oxidat este un produs de oxidare a hidrocarburilor solide (alifatice și naftenice), se folosește după saponificare cu soluție 25% sodă la temperatura de 80°C.

Este recomandat la flotația ferrimolibditului din minereuri oxidate de molibden, la $pH = 8—9$ și dozarea reactivului sub formă de soluție 5—10% în stare încălzită. La flotația minereurilor de staniu, rezultate bune s-au obținut cu petrol oxidat nesaponificat. Consumul obținut este 0,5—2 kg/t.

La folosirea petrolatumului oxidat frecvent se formează o spumă abundentă. Spumarea abundentă se poate evita dacă se dozează împreună cu petrol lampant în emulsie 1 : 1.

Petrolatumul oxidat are indicele de aciditate 55, indicele de saponificare 120—140 și se dizolvă complet în white-spirt.

Acizi carboxilici sintetici se obțin prin oxidarea hidrocarburilor alifatice și în special a parafinei, petrolului lampant etc. Separarea prin distilare se face într-un vid înaintat cu abur viu (la temperatura de fierbere) obținînd fracțiile: C_{10}—C_{13} la 180°C, C_{14}—C_{17} la 230°C, C_{18}—C_{20} la 260°C. În procesul de distilare a lor se mai obțin reziduuri cu C_{21} și peste, precum și fracții moleculare joase C_5—C_7 și C_7—C_9.

Drept colectori s-au studiat toate aceste fracții, dovedindu-se eficiente fracțiile C_{10}—C_{20}, dar la flotația minereurilor au perspective mai reduse de folosire datorită cerințelor mari în industria detergenților.

Acizii cu greutate moleculară redusă C_5—C_7 și C_7—C_9 posedă slabe proprietăți colectoare, dar au foarte bune însușiri spumante.

Ca și colectori s-au dovedit foarte selectivi fracția C_7—C_9 la flotația casiteritului și columbitului din fracțiile fine de concentrat gravitațional, precum și la flotația ilmenitului din titanomagnetite.

Acizii grași sintetici se înlătură ușor de pe minerale printr-o simplă spălare.

Adaosuri de acizi grași sintetici C_7—C_9 la xantogenați permit flotarea mineralelor cu granulație mai mare și obținerea unor concentrate de calitate superioară.

Reciclu oxidat este o fracțiune hidrogenată a distilatului de țiței, cu temperatura de fierbere de 290—420°C, conținînd 50—95% acizi carboxilixi. Reciclu oxidat este mai slab colector decît acidul oleic, necesitîndu-se consumuri de 1,5—2 ori mai mari, are însă însușiri spumante mai reduse. S-a dovedit colector mai selectiv decît acidul oleic la flotația minereurilor oxidate de molibden, precum și la flotația spodumenului piroclorului, ilmenitului, rutilului din minereuri.

Reciclu oxidat sulfurat este un amestec de săruri de sodiu a alcoolilor sulfoesterificați, esteri ai oxiacizilor și acid sulfuric, precum și produse de sulfonare a acizilor carboxilici.

S-a dovedit un colector selectiv la flotația baritinei, apatitei, calcitei.

White spirt oxidat se obține din white spirt, fracție petrolieră (temperatura de fierbere 165—205°C) formată din hidrocarburi parafinice, naftenice, aromatice, ce se oxidează cu oxigen în prezența catalizatorilor. Se folosește ca atare ori ca emulsii apoase 5—10% stabilizate cu sodă, ori cu ulei de tall saponificat, cu alchil ori aril-sulfonați. Este indicat ca înlocuitor al acidului oleic la flotația minereurilor feroase, a cărbunilor și altor substanțe minerale utile.

Colector IM-21 este un amestec de acizi linolic și linolenic cu temperatura de congelare +2°C, fapt ce favorizează flotația fără încălzirea tulburelii. Se folosește la flotația acelorași minereuri ca și acidul oleic, cu deosebirea că se dozează în consumuri mai reduse și poate fi folosit în cazul minereurilor ce conțin săruri de calciu.

Dintre aicii grași și derivații lor, alte firme produc și alți reactivi.

Elastol este un produs secundar la prelucrarea uleiului de in.

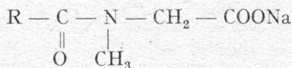
Aeropromotor 708 este un acid gras din plante.

Aeropromotor 710 este un săpun al uleiului de tall nedistilat, se dozează în proces ca soluție 5—20%, frecvent împreună cu Aeropromotor 723 sau 765.

Aeropromotor 723, ulei de tall distilat ce conține 92% acizi grași și 4% acizi rezinici. Acizii grași în părți egale sînt oleic și linoleic. Se folosește la flotația fluorinei.

Aeropromotor 765 este reactiv 723 ce conține emulgator, se dispersează ușor în apă, se dozează ca emulsie 5—10%, este destinat pentru flotație la temperaturi scăzute.

Medialan este reactiv anionic oxihidrilic produs de firma Hoechst (RF Germania destinat flotației mineralelor nesulfurice: casiterit, wolframit. Sînt săruri de sodiu ale sarcozinei obținută din acizi grași. Are formula:



$$R - \underset{\underset{O}{\parallel}}{C} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{N} - CH_2 - COONa$$

Radicalul R este diferit la Medialan A și Medialan KA.

Reactiv Orso este un săpun al acizilor grași.

Aerosol OT este un sulfonat de sodiu al esterului diizooctilic al acidului succinic.

Mecanismul fixării acizilot carboxilici pe minerale. Mecanismul acțiunii acidului oleic cu unele minerale a fost studiat de mulți cercetători.

Gaudin consideră acțiunea acidului oleic cu diferiți carbonați ca reacție chimică între colector și suprafața mineralelor.

Taggart consideră că acțiunea oleatului de sodiu cu calcitul și apatitul reprezintă o reacție chimică de schimb. *Rehbinder* a stabilit ireversibilitatea fixării stratului de adsorbție monomolecular al acidului oleic ca rezultat al fixării chimice a grupelor polare la suprafața mineralelor. Eigeles consideră că la suprafața multor minerale nesulfurice oleatul de sodiu se fixează reversibil și ireversibil.

Sorbția reversibilă decurge cu o viteză mare și conduce la formarea de strate de adsorbție polimoleculare care parțial pot fi înlăturate de apă, iar sorbția ireversibilă este un proces lent ce conduce la formarea unui strat de adsorbție monomolecular. *Polkin* a demonstrat fixarea ireversibilă a stratelor de adsorbție polimoleculare, fixare ce conferă caracter hidrofob și favorizează flotarea mineralelor ca hematit, calcit, casiterit ș.a. Aceeași fixare polimoleculară s-a constatat și la piroclor, zircon, monazită [74].

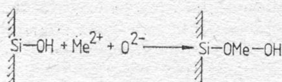
Formarea stratelor de adsorbție polimoleculară este posibilă atunci cînd în prealabil a avut loc acțiunea chimică a acidului oleic cu suprafața mineralului, acțiune ce este necesară pentru asigurarea fixării primului strat de adsorbție și a celorlalte strate prin intermediul primului.

În cercetări mai recente în care pe lîngă structura reactivului colector se ține seama și de structura mineralelor, se menționează că în urma degradării rețelei cristaline la suprafața mineralelor oxizi și silicați, se formează legături de valențe remanente nesaturate care acționînd cu mediul înconjurător (apă, aer) formează hidroxili Me-OH sau Si-OH cu caracter acid, amfoter sau bazic. Hidroxilii cu caracter acid donează ușor hidrogenul, legîndu-se cu un alt cation, iar cei cu caracter bazic vor dona grupa OH.

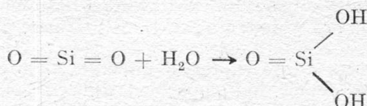
Hidroxilii amofteri vor manifesta una sau alta din însușiri, în funcție de *p*H-ul mediului în care se află.

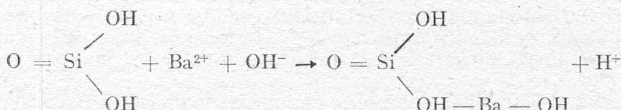
Colectorii de tip anionic pot acționa numai cu hidroxili bazici, de aceea la flotația mineralelor ce formează în mediu neutru sau acid hidroxili acizi, este necesar să se introducă ioni activanți ai metalelor polivalente ce vor neutraliza hidroxili aici formînd hidroxili bazici. Neutralizarea decurge cu participarea oxigenului.

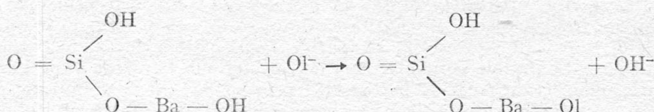
După un asemenea mecanism are loc activarea cuarţului şi a altor minerale.



Această activare poate fi prezentată şi sub forma unor reacţii chimice:







Reacţiile conduc la formarea pe suprafaţa cuarţului a acidului silicic din care ionul de hidrogen este înlocuit de către ionul de Ba^{2+} şi Ol^{-}. Sarcina suprafeţei cuarţului nu se schimbă, neutralitatea se păstrează, iar *p*H-ul se măreşte.

Rezultă că, în fiecare caz concret, acţiunea reactivului colector este condiţionată de formarea centrilor activi de adsorbţie la suprafaţa mineralelor.

Datorită neomogenităţii repartiţiei centrilor activi de adsorbţie pe suprafaţa mineralelor, repartizarea reactivului colector are un caracter neuniform, în pete, ceea ce permite ca, chiar atunci cînd concentraţia de reactiv asigură formarea unui strat, să se formeze mai multe strate.

Flotabilitatea mineralelor nu este echivalentă cu cantitatea de colector fixată, dar creşte o dată cu ea şi depinde atît în mediu acid cît şi în cel bazic şi de acţiunea reactivilor regulatori cu suprafaţa mineralelor, precum şi de particularităţile reţelelor cristaline ale acestora.

Densitatea de adsorbţie a colectorului este determinată de concentraţia ionului metalului la interfaţă şi de prezenţa unui oarecare exces de reactiv în soluţie.

Dacă în sistem condiţiile nu duc la dizolvarea solidului, atunci adsorbţia nu depăşeşte un strat; în condiţiile trecerii continue a ionilor de metal în soluţie se observă formarea mai multor strate.

Ionii colectorilor cu catena lungă se adsorb pe suprafeţele hidrofobe, în special în punctele cu sarcină electrică redusă.

Un rol important îl are asocierea grupelor apolare, fără de care nu se poate explica creşterea adsorbţiei pe măsura creşterii lungimii catenei [75].

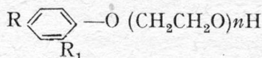
La acţiunea acidului oleic cu mineralele nesulfurice s-a demonstrat că o creştere a densităţii stratului de adsorbţie peste un monostrat conduce la creşterea extracţiei mineralelor, iar la cercetarea acţiunii acidului oleic cu faza solidă se consideră posibilă existenţa colectorului în soluţie nu numai ca ioni, molecule, ci şi ca dimeri, adică ca perechi de molecule. Dacă primul strat monomolecular de acid gras se fixează pe mineral, urmarea chemosorbţiei ori sorbţiei fizice, următoarele strate se vor reţine de forţele Van der Waals sub formă de molecule dimeri. În funcţie de structura dimerilor colectorului adsorbit, suprafaţa mineralului poate deveni hidrofobă ori hidrofilă. De aici importanţa practică a determinării structurii perechii de molecule formate.

Ca rezultat al acţiunii directe dintre suprafaţa minerală şi micelele colectorului carboxilic, suprafaţa devine hidrofobă, iar dimerii acidului oleic din tulbureală legîndu-se prin forţele dispersionale cu radicalii hidrocarburici ai colectorului fixat pe mineral vor forma strate polimoleculare ce vor amplifica hidrofobizarea suprafeţei. În formarea structurii polimoleculare pe lîngă dimerii acidului oleic pot participa şi micelele apolare [37], [50].

Studiul acţiunii acidului oleic cu mineralele de calciu (scheelită, povelit, calcită, apatită) a arătat că mecanismul acţionării principial este similar, fiind deosebiri în cantitatea de oleat de calciu format, în ordinea calcită > povelit > scheelită şi apatită. După oleatul de calciu chemosorbit se aşează stratele polimoleculare de colector sub formă de dimeri ai acidului oleic, ce în parte se pot desorbi prin spălare cu apă. Pornind de la această structură se consideră că pentru adsorbţie maximală reactivul trebuie să fie în stare de emulsie ionică ori în stare iono-dispersă în amestec cu colector apolar (de exemplu petrol) într-un raport determinat al părţilor ionică şi moleculară în structura stratelor formate pe minerale [76].

În ape dure, ori în ape a căror duritate creşte pe seama recirculării apelor în uzinele de preparare se constată o scădere a mineralizării bulelor şi a flotabilităţii mineralelor.

Pentru a creşte viteza de flotare a mineralelor în apă dură se adaugă pe lîngă colector şi substanţe tensioactive, cum sînt amestecuri de eteri polietilenglicolici ai mono şi dioctilfenolilor (formula structurală este



în care: R este radical alchilic ce conţine 8—10 atomi de carbon, $R_1 = R$ sau H; n în medie este egal cu 6—7 sau 10—12).

Viteza de flotare în ape dure a mineralelor metalifere cu colectori carboxilici creşte similar creşterii puterii lor colectoare: acizi graşi superiori (1,6) < izoacizi şi acizi graşi sintetici (1,3) < acizi graşi monocarboxilici (1) amestec de colectori cu substanţe tensioactive dispersante (0, 6). În paranteză este prezentată valoarea constantei vitezei de flotaţie, K [77].

6.3.2. Alchilsulfaţi, alchilsulfonaţi, alchilfosfaţi

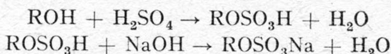
Alchilsulfaţii şi alchilsulfonaţii sînt derivaţi organici ai acidului sulfuric şi conţin în grupa solidofilă anionul acizilor sulfuric ori sulfuros.

Alchilsulfaţii şi alchilsulfonaţii sînt buni colectori pentru barită, fluorină, calcită, stronţiu, minerale de plumb. Ei nu sînt sensibili faţă de duri-

tatea apei, posedă o bună solubilitate. Puterea lor colectoare scade la concentrații ridicate ce se explică prin blocarea bulelor de aer de filmul de colector și formarea stratelor de adsorbție cu orientare inversă la suprafața mineralelor.

Exemplu de colectori sînt alchilsulfatul de sodiu cu formula $ROSO_3Na$ și alchilsulfonatul de sodiu RSO_3Na. Foarte folosiți sînt alchilsulfații de sodiu ca umectanți și detergenți în industria textilă. Radicalului R în formula alchilsulfatului îi corespunde C_nH_{2n+1} unde $n = 8—20$.

a. **Alchilsulfații** se obțin prin tratarea cu acid sulfuric a alcoolilor grași, acizilor oxicarboxilici și altor compuși organici, urmată de neutralizarea cu sodă calcinată sau hidroxid de sodiu:



$$ROH + H_2SO_4 \rightarrow ROSO_3H + H_2O$$
$$ROSO_3H + NaOH \rightarrow ROSO_3Na + H_2O$$

La scară industrială în prezent se sulfatează alcooli $C_{11}—C_{20}$.

Sărurile de calciu și magneziu ale alchilsulfaților sînt mai solubile în apă decît sărurile similare ale acizilor grași, fapt pentru care alchilsulfații cu radical apolar peste C_{14} sînt puternici colectori pentru sulfuri oxidate și pentru mineralele metalelor alcalino-pămîntoase.

Alchilsulfații sînt colectori mai selectivi decît acizii grași și săpunurile lor. În mediu acid, alchilsulfații își păstrează puterea de colectare și selectivitatea pentru diferite minerale.

Alchilsulfații cu catena mai scurtă sînt colectori mai slabi, însă posedă puternice însușiri spumante.

Alungirea radicalului apolar al alchilsulfaților pînă la 14 atomi de carbon crește acțiunea lor colectoare. Alchilsulfații cu catenă mai lungă în mediu neutru au acțiune colectoare mai redusă. Cauza acțiunii colectoare mai reduse a alchilsulfaților cu radical apolar peste C_{14} rezidă din viteza redusă de dezasociere a micelelor și puternica activitate superficială, ce conduc la blocarea suprafeței bulelor de aer. Acțiunea depresantă a surplusului de alchilsulfat este determinată de reducerea vitezei flotației la concentrații ridicate de colector. La un timp mai îndelungat de flotație, acțiunea depresantă a colectorului nu se manifestă.

Eficiența folosirii alchilsulfaților poate fi îmbunătățită prin folosirea metodelor ce măresc viteza de dezasociere a micelelor (folosirea soluțiilor mai diluate, tratarea cu ultrasunete etc), precum și prin reducerea efectului de blocare a bulelor de aer (înlăturarea înainte de flotație a excesului de colector prin spălare sau precipitare).

Acțiunea depresantă a alcaliilor crește pe măsura alungirii radicalului apolar al alchilsulfaților.

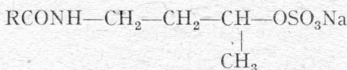
O relație cantitativă între lungimea catenei și pH-ul critic nu este posibilă de stabilit .

Asemănător acizilor grași nesaturați și alchilsulfații nesaturați sînt colectori mai puternici decît cei saturați. Încercarea oleilsulfatului și undecilsulfatului la flotarea piroclorului, hematitului și baritinei a dovedit eficacitatea lor în special la temperaturi joase.

La $pH = 1,5—2$, alchilsulfatul de sodiu $C_{16}—C_{18}$ asigură o bună extracție a piroclorului, zirconului și ilmenitului, ce trec în spumă, față de limonit, egirin-augit, microclin. Foarte bune rezultate se obțin cu alchilsulfat la separarea baritinei de calcită la $pH = 10$ în prezența silicatului de sodiu, precum și la separarea baritinei de scheelită.

Din studiul flotabilității baritinei, dolomitului, calcitei și altor minerale cu alchilsulfați rezultă că, dacă xantații aerofloații, acizii grași și săpunurile lor sînt mai selectivi cînd molecula conține mai puțini atomi de carbon, în cazul alchilsulfaților se observă fenomenul invers. Cei mai puțin selectivi sînt alchilsulfații ce conțin sub 12 atomi de carbon, cei mai selectivi sînt cei ce au 15—18 atomi de carbon [50]. Alchilsulfații se dozează în proces sub formă de soluții apoase la consumuri de 300—400 g/t.

Se cunosc de asemenea sărurile de amide sulfosubstituite ale acizilor grași cum este Igeponul:



$$RCONH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OSO_3Na$$

În țara noastră se produce pe bază de materii prime din import cetisulfat de sodiu folosit la flotația minereurilor cu barită. Rezultate bune s-au obținut la flotarea baritinei folosind alcooli grași sulfatați din materii prime indigene.

b. **Alchilsulfonații** se obțin prin prelucrarea hidrocarburilor și altor substanțe organice, cu acid sulfuric. Sînt sulfoacizi la care radicalul apolar este legat direct cu sulf, avînd formula: RSO_3H. Se solubilizează bine în apă și disociază destul de complet.

Sînt puternici colectori ce concurează cu succes cu colectorii carboxilici.

Frecvent se folosesc acești reactivi sub denumirea comercială de borol, mersolat (alchilsulfonați C_{12}—C_{16}), nitron, taxogen, telogen (alchilsulfonați C_6—C_8), aerozol 18, aerozol 22, contact Petrov, sulfonat, petrol sulfonat ș.a.

Contactul Petrov se obține prin sulfonarea cu acid sulfuric a diferitelor produse (exemplu: petrol, motorină). Săpunurile acizilor sulfonaftenici sînt un amestec de alchilsulfonați de sodiu.

Fiind insensibili față de ionii de calciu și magneziu, contactul Petrov are avantaje față de alți reactivi colectori.

Se folosește la flotația minereurilor nesulfurice în amestec cu uleiuri neutre în consumuri de sute de grame la tonă și la flotația cărbunilor în consumuri 1—2 kg/t.

Sulfonatul este un amestec de săruri de sodiu ale alchilsulfoacizilor cu radical alchilic C_{12}—C_{18}, cu formula C_nH_{2n+1}—SO_3Na.

Se folosește în diferite ramuri industriale ca detergent și emulgator precum și la flotația minereurilor nesulfurice.

Petrolul sulfonat este produs de sulfonare a petrolului fracție 150—315°C sulfonat la 70—80°C cu acid sulfuric concentrat; se folosește la flotația cărbunilor.

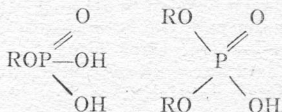
Alchilsulfonații se folosesc la flotația minereurilor de fier, a mineralelor metalelor alcalino-pămîntoase ș.a.

În SUA sulfonații de petrol din seria **Aero 800**, produși de firma Cyanamid, și-au găsit o largă aplicare la flotarea minereurilor de fier și la înlăturarea fierului din nisipurile pentru sticlă, din feldspați.

La purificarea nisipurilor pentru sticlă se folosesc **Aero 801** R, **825**, **840**, **988** R. Colectorul Aero 825 se mai practică la separarea granatului, cromitului, distenului în mediu acid și la flotarea baritei în mediu alcalin în prezența silicatului de sodiu. Aero 825 și 840 se mai practică pentru flotarea carbonaților de cupru.

Aero 830 şi 845 dau bune rezultate la flotaţia în tulbureli supuse deşlămării. Aero 830 este o pastă semilichidă cu densitatea 1,16 g/cm^3, conţine 35% solid, are *p*H = 7—8. La temperatura de 20°C formează o emulsie 5%, iar la 40°C de 25%. Aero 845 — lichid cu densitate de 1,12 g/cm^3, conţine 35% solid după greutate, are *p*H = 7—8, temperatura de fierbere 95°C la 760 mm coloană de mercur. La temperatură sub 10°C se stratifică. Are vîscozitatea 54 Cps, în apă se dizolvă în oricare concentraţie. Se practică pentru flotaţia casiteritei la *p*H = 2,5—3, după deşlămare prealabilă. Reactivii Aero 830 şi 845 se dozează la consumuri de 150 g/t.

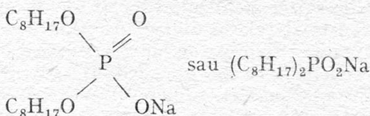
c. **Alchilfosfaţii.** Se asemănă cu alchilsulfaţii şi derivă din acid fosforic la care unul sau doi atomi de hidrogen sînt substituţi de o grupă alchil. Se cunosc mono şi dialchilfosfaţii:



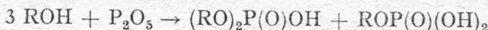
Alchilfosfaţii se obţin tratînd un alcool cu pentaoxid de fosfor.

Acest tip de colectori este puţin studiat. La flotaţia minereurilor de metale rare se folosesc diizooctilfosfatul de sodiu, fosfotenul.

Diizooctilfosfatul de sodiu. S-a dovedit bun colector la flotaţia minereurilor cu piroclor, zircon, uraniu (nasturan). Are formula structurală:



Se obţine din alcool izooctilic, pentaoxid de fosfor în soluţie de ester sulfuric la temperatura de 90°C după reacţia:



$$3\ ROH + P_2O_5 \rightarrow (RO)_2P(O)OH + ROP(O)(OH)_2$$

urmată de neutralizare cu NaOH.

Soluţia izooctilfosfatului de sodiu este stabilă timp de patru luni, pe cînd eterii alchilfosfatului se hidrolizează rapid, hidroliza fiind însoţită de creşterea indicelui de aciditate şi de înrăutăţirea însuşirilor de flotaţie.

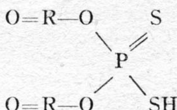
S-a dovedit selectiv la flotaţie în mediu acid şi slab acid. La *p*H sub 5 flotează bine piroclorul, zirconul, ilmenorutilul), iar la *p*H = 1,4—3 permite separarea acestor minerale de limonit, egirin, augit, biotit, albit. Practic, în întregime extrage nasturanul la *p*H = 3,5—5 şi densitatea tulburelii de 14%.

Selectivitatea flotaţiei nasturanului creşte la adaosul regulatorilor în tulbureală. Eterii alchilfosforici şi sărurile lor posedă pe lîngă însuşiri colectoare şi însuşiri spumante.

Dozarea fracţionată a colectorului reduce consumul lor şi creşte selectivitatea procesului de flotaţie. Derivaţii izooctilfosfatului sînt mai puţin sensibili faţă de sărurile ce conferă duritate apei, comparativ cu acidul oleic şi permit practicarea flotaţiei în apă fără dedurizarea acesteia. Însuşirea importantă a izooctilfosfatului de sodiu este capacitatea acestuia de a precipita selectiv uraniul din soluţii slab acide, formînd precipitate ce flotează uşor.

Fosfotenul. Se obține dintr-un amestec 25% pentasulfură de fosfor și 75% acizi naftenici.

Amestecul se încălzește pînă la înlăturarea hidrogenului sulfurat. Are formula structurală:



unde R este radical reprezentat de acizi naftenici.

Se poate folosi la flotația casiteritului, zirconului, piroclorului. Cassiterita și zirconul se extrag cu fosfoten la *p*H = 4—10,5 la consumuri de 300—400 g/t. Piroclorul și ilmenorutilul se extrag la *p*H = 6—9. Biotitul și albitul nu se extrag cu fosfoten. După însușirile colectoare fosfotenul se apropie de acidul oleic, însă este mult mai ieftin decît acesta.

Dinatriudodecilfosfatul, conține 8,1 % P și 14,6% Na, este un reactiv specific pentru flotarea mineralelor fosforice. Se dozează drept colector pentru separarea calcitei și apatitei de cuarț. Pentru separarea calcitei de apatită, pe lîngă colector dinatriudodecilfosfat, trebuie dozat carbonat de sodiu ca depresant al apatitei [78].

Mecanismul de acționare al alchilsulfaților, alchilsulfonaților și alchilfosfaților cu mineralele oxizi și asilicați.

La cercetarea adsorbției alchilsulfaților și alchilsulfonaților de către oxizi și silicați s-a constatat relația dintre adsorbția dodecilsulfonatului și variația potențialului zeta al aluminei în funcție de concentrația colectorului, ceea ce a condus la concluzia că are loc adsorbția anionilor individuali ai sulfonatului (similar contraionilor), urmare atracției de către suprafața aluminei încărcată pozitiv. O asemenea adsorbție s-a constatat la concentrații sub $5 \cdot 10^5$ moli/l. La concentrații mai mari are loc adsorbția specifică însoțită de formarea hemimicelilor și de schimbarea semnului sarcinii electrice a suprafeței mineralului [79]. Schimbarea semnului sarcinii electrice în prezența dodecilsulfatului de sodiu s-a constatat și pentru corund. S-a stabilit identitatea de acțiune a ionilor dodecilsulfatului și dodecilsulfonatului, deoarece schimbarea sarcinii suprafeței are loc la concentrații apropiate ale acestor ioni. Caracterul electrostatic al acțiunii alchilsulfaților și alchilsulfonaților cu oxizii și silicații este confirmat de capacitatea ridicată de flotație a acestora la acele valori *p*H la care suprafața mineralelor este încărcată cu sarcină pozitivă (la valori *p*H sub punctul de încărcare nulă — PIN).

Așa spre exemplu sfenul, piroclorul, zirconul flotează activ cu alchilsulfat la *p*H = 2. În mod similar s-a constatat că flotația beriliului, granatului și zirconului cu dodecilsulfat are loc la *p*H ce corespunde sarcinii pozitive a mineralelor. Alchilsulfonații și alchilsulfații superiori ca de exemplu octadecilsulfatul au acțiune colectoare și în cazul mineralelor cu sarcină negativă, ceea ce indică asupra adsorbției specifice a acestora și asupra formării hemimicelilor. Pentru situațiile cînd mineralul este încărcat negativ s-a propus și mecanismul activării suprafeței cu cationi de metale, pe care apoi are loc chemosorbția ionilor alchilsulfaților [80].

La mineralele din grupa apatitei și calcitei s-a stabilit că apatita nu a flotat cu dodecilsulfat în apropierea PIN (la *p*H cca 4) și a flotat brusc în mediu puternic acid, la încărcare pozitivă a suprafeței. Spre deosebire de

apatită, flotaţia calcitei decurge în jurul PIN ($pH = 6$), ceea ce a condus la concluzia calcitei decurge în jurul PIN ($pH = 6$), ceea ce a condus la concluzia că acţiunea dodecilsulfatului cu apatita este de natură electrostatică, iar a calcitei atît electrostatică cît şi chimică.

Mecanismul chemosorbţiei pe calcită a fost propus şi în cazul folosirii dodecilbenzilsulfonatului şi dodecilsulfatului de sodiu. Sorbţia importantă a cetilsulfatului pe barită, calcită şi dolomită s-a constatat într-un domeniu larg de *p*H, inclusiv în mediu puternic alcalin. Analiza datelor referitoare la mecanismul de acţionare a alchilsulfaţilor cu mineralele alcalinopămîntoase permite concluzia asupra acţiunii electrostatice a acestor colectori în mediu acid (sub PIN a mineralelor) şi acţiunii chimice la valori ridicate ale *p*H-ului şi consumuri mărite de colectori în special în cazul omologilor superiori.

Acţiune de flotaţie ridicată au alchilfosfaţii ce conţin 6—10 atomi de carbon în radicalul hidrocarburic. Concentraţia critică de formare a micelelor (CCM) este de la $7{,}25 \cdot 10^{-3}$ (dodecilsulfat de sodiu) la $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ moli/l (octadecilsulfat de sodiu). Concentraţia critică de formare a micelelor pentru *n*-dialchilfosfaţi cu 6, 8, 10, 12, 16 atomi de carbon este $5{,}2 \cdot 10^{-4}$; $2{,}9 \cdot 10^{-4}$; $1{,}75 \cdot 10^{-4}$; $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ şi $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ moli/l spre deosebire de acizii graşi în structură normală care au de la $3{,}6 \cdot 10^{-2}$ (lauratul de sodiu) la $3{,}02 \cdot 10^{-3}$ moli/l (palmitatul de sodiu). Valorile mici ale CCM ale alchilfosfaţilor probabil determină posibilitatea folosirii pentru flotaţie numai a omologilor cu lanţ hidrocarburic scurt.

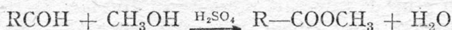
Alchilfosfaţii cu izostructură au acţiune hidrofobizantă mai puternică. Astfel, diizooctilfosfatul de sodiu este colector mai puternic pentru apatită decît dioctilfosfatul de sodiu cu structură normală ce se corelează cu CCM a acestora egală cu $5{,}8 \cdot 10^{-4}$ şi $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ moli/l.

Studiul adsorbţiei în condiţii diferite a diizooctilfosfatului marcat cu fosfor radioactiv arată că fixarea pe calcit şi apatit este practic liniară, la $pH = 10$ depinde de concentraţia iniţială, creşte după atingerea CCM şi pe minerale se fixează numai o mică parte din colector. Astfel la concentraţia de $2{,}18 \cdot 10^{-4}$ moli/l ce asigură extracţie de 85% pentru apatită, adsorbţia specifică este $13{,}5 \cdot 10^{-10}$ moli/cm², adică cca 1,7 strat monomolecular, pe calcită $10{,}5 \cdot 10^{-10}$ moli/cm², respectiv 1,3 strat monomolecular.

Prin spălare cu apă de pe apatită se desoarbe 75%, iar de pe calcită 90% din colectorul fixat iniţial. Fixarea diizooctilfosfatului pe apatită este însoţită de creşterea valorii negative a potenţialului zeta cu 20,6 mV faţă de 11,5 mV pe calcită, la o concentraţie a colectorului de 80 mg/l.

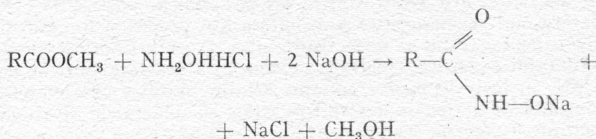
6.3.3. Colectori ce formează combinaţii complexe

Acizii alchilhidroxamici încep să fie folosiţi la flotaţia diferitelor minerale nesulfurice, în special de metale rare. Eficienţa folosirii lor este determinată de capacitatea de a se fixa pe minerale, urmare formării selective cu cationii metalelor a unor combinaţii complexe. La flotaţia mineralelor de metale rare o largă folosire o are reactivul IM-50 care reprezintă sarea de sodiu a acizilor alchilhidroxamici cu structura R—C=O unde $R = C_6H_{13}—C_8H_{17}$. Aceste săruri se obţin prin sinteză pornind de la acizi graşi. La început acţionînd asupra acizilor graşi cu alcool metilic în prezenţa acidului sulfuric obţinem eterul metilic



$$RCOH + CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} R—COOCH_3 + H_2O$$

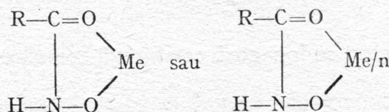
Apoi ca rezultat al reacţiei acestui eter cu hidroxilamină sulfurică în prezenţa alcaliilor la 20—22°C se obţine soluţia alcalină de sodiu a acizilor hidroxamici,



Un asemenea reactiv în formă acidă conţine 60—70% acizi hidroxamici, 15—20% acizi graşi şi 20—30% umiditate. Reactivul IM-50 este bun colector pentru flotaţia perovschitului, piroclorului, columbitului şi altor minerale de niobiu la $pH = 6{,}5$—7, şi pentru flotaţia casiteritului la $pH = 2$—2,5. El nu flotează mineralele silicaţi, dar este foarte sensibil la prezenţa în tulbureală a ionilor de metale grele şi de fier.

Mecanismul acţionării acizilor alchilhidroxamici cu mineralele este studiat insuficient, date experimentale fiind cu hubneritul, calcitul, loparitul, perovschitul, casiteritul şi itrosinhizitul.

Astfel în cazul pelargonhidroxamatului de potasiu (PHK), sorbţia acestuia pe itrosinhizit tinde către saturare, pe calcită creşte proporţional cu creşterea concentraţiei, ceea ce explică reacţia heterogenă şi fixarea hidroxamaţilor de calciu formaţi în soluţie. O asemenea reacţie la suprafaţa mineralului este posibilă dacă cationul mineralului formează cu colectorul un compus mai stabil decît cu anionul reţelei cristaline, ceea ce este posibil în cazul calcitei. Din studiul spectrelor mineralelor prelucrate cu hidroxamaţi rezultă chemosorbţia mineralelor (itrosinhizit, monazită) cu formarea hidroxamaţilor de pămînturi rare, chemosorbţia şi sorbţia fizică a moleculelor acidului hidroxamic pe calcită [80]. Cu colector PHK s-a constatat flotabilitatea apropiată a casiteritului şi turmalinei naturale şi a celor tratate cu soluţie 10% acid clorhidric, stabilindu-se sorbţia diferită a colectorului. Analiza spectrelor în infraroşu ale casiteritului şi turmalinei arată că la suprafaţa mineralelor acidul hidroxamic se fixează prin chemosorbţie formînd complecşi cu cationii reţelei. Formarea de complecşi cu aceşti colectori este posibilă datorită prezenţei în grupele lor funcţionale a doi atomi donori — azot şi oxigen, care determină formarea cu cationii reţelei a chelaţilor de tipul



Complecşii hidroxamaţi cu diferite metale se deosebesc după stabilitate. Cel mai puţin stabil complex se formează cu cationii metalelor alcalino-pămîntoase Ca^{2+}, Ba^{2+} ş.a. La elementele intermediare Ti, V, Mn, Zr, Nb, Hf, Ta ş.a., stabilitatea complecşilor creşte. Substanţe complexe stabile se formează cu elementele pămînturilor rare şi foarte stabile cu Fe^{3+}. Se presupune că cu Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sn^{4+} stabilitatea complecşilor nu este mai mică decît cu Fe^{3+}.

Pentru un grup de minerale prezente în aluviuni la flotaţia cu IM-50 ordinea de extragere este: zircon, monazită, granat, ilmenit. Silicatul de

sodiu depresează numai granatul și ilmenitul, iar silicofluorura de sodiu depresează numai granatul. Flotația este maximă în mediu neutru și scade brusc în mediu acid și alcalin la toate concentrațiile de colector cercetate și la toate granulațiile [81].

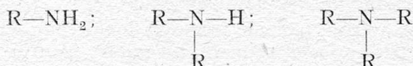
Acizii alchilhidroxamici posedă o activitate superficială mai redusă decît acizii carboxilici cu același număr de atomi de carbon. Reactivul IM-50 după activitatea superficială orientativ corespunde acidului caprilic.

Activitatea superficială a acizilor alchilhidroxamici și reactivului IM-50 crește puternic în prezența sărurilor de fier în mediu acid, cînd se formează hidroxamați de fier de însușiri colectoare și capacitate de spumare mărită care deranjează selectivitatea procesului. Aceasta determină luarea următoarelor măsuri la flotația cu colector. IM-50: tratarea acidă prealabilă urmată de înlăturarea fazei lichide ce conține săruri solubile de fier ori adaosul în tulbureală a substanțelor ce formează combinații complexe cum ar fi acidul oxalic ce leagă cationii de fier [82].

Capacitatea acizilor alchilhidroxamici de a forma complecși stabili cu cationii de fier este recomandată pentru extracția suplimentară a pirotinei din minereurile de cupru-nichel cînd folosirea colectorului IM-50 împreună cu xantatul butilic și aerofloatul butilic asigură un spor de extracție de 4,15% pentru nichel și de 2,29% pentru cupru.

6.4. Colectori cationici

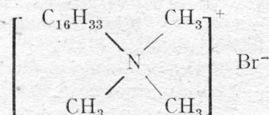
Reactivii cationici s-au răspîndit în ultimii ani, fiind utilizați la flotația minereurilor nesulfurice pentru extragerea cuarțului, șisturilor, feldspatului și altor minerale. Sînt amine, adică derivați ai amoniacului în care unii atomi de hidrogen sînt substituiți de un radical hidrocarburic. Pot fi substituiți unul, doi și trei atomi de hidrogen, în mod corespunzător aminele se numesc primare, secundare, terțiare.



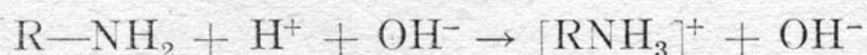
În funcție de radicalul hidrocarburic, care substituie hidrogenul, se dă denumirea aminelor: laurilamina $C_{12}H_{25}NH_2$, octilamina $C_8H_{17}NH_2$, decilamina $C_{10}H_{21}NH_2$, octadecilamina $C_{18}H_{37}NH_2$ ș.a.

În mediu alcalin aminele formează hidroxizi de tipul RNH_3OH, iar în mediu acid, săruri de tipul RNH_3Cl.

La substituirea celor patru atomi de hidrogen în grupul de amoniu se formează săruri cuaternare cum este bunăoară bromura de cetiltrimetilamoniu:



În soluțiile apoase aminele formează compuși complecși:



$$R{-}NH_2 + H^+ + OH^- \rightarrow [RNH_3]^+ + OH^-$$

Cationul avînd sarcină pozitivă se fixează la suprafața silicaților și altor minerale cu sarcină negativă hidrofobizîndu-le, iar ionul hidroxil determină reacția alcalină.

Fixarea reactivilor cationici la suprafața mineralelor este mai puțin stabilă decît a colectorilor anionici. Ei sînt mai puțin sensibili în ape dure decît colectorii anionici.

Drept reactivi cationici se pot folosi o serie de produse: amine, baze piridinice, baze cuaternare de amoniu precum și săruri alchil (aril) arsonice sau clorsulfonice.

Multe din aceste substanțe prezintă interes practic ca de exemplu aminele primare care se pot obține cu costuri reduse, bazele cuaternare ce sînt slab toxice etc. Flotația eficace decurge folosind amine alifatice cu catena liniară și grupa amină la capătul radicalului apolar (lauril, palmitin și stearilamină). Aminele sînt cu atît mai active cu cît este mai lung radicalul apolar. Sub opt atomi de carbon în lanț, însușirile colectoare sînt slabe. Proprietățile colectoare cresc în limitele 8—18 atomi de carbon. Scăderea proprietăților colectoare peste 18 atomi de carbon este determinată de scăderea solubilității aminelor și sărurilor respective. Introducerea unei legături duble în radicalul apolar, înrăutățește activitatea de flotare a aminelor.

Astfel, oleilamina nesaturată este mai slab colector decît stearilamina saturată.

Ramificarea radicalului apolar de asemenea reduce activitatea. Atunci cînd amina se află în întregime în forma moleculară ($pH = 11$), schimbarea flotabilității mineralului cu schimbarea lungimii radicalului apolar nu depinde de însușirile suprafeței mineralului și este determinată de posibilitatea formării unui strat compact de colector. Sub acest aspect, aminele primare cu catena liniară formează cele mai dense strate de adsorbție la suprafața mineralelor.

Aminele cu radical apolar scurt se dizolvă bine în apă, pe măsura alungirii radicalului solubilitatea aminelor scade.

În soluțiile apoase, aminele formează ionul complex RNH_3^+. Constantele de disociere ale aminelor primare sînt relativ identice, respectiv $4 \cdot 10^{-4}$. Pentru flotație se folosesc clorurile sau acetații aminelor ca fiind mai solubile. Soluțiile diluate ale aminelor sînt stabile, la concentrații ridicate se formează soluții coloidale ce conțin micele ionice și moleculare.

Valoarea concentrației critice a soluțiilor stabile, fiind în același timp și limita de solubilizare în apă a aminelor, este invers proporțională cu lungimea radicalului apolar al aminei.

Luînd spre exemplu laurilamina, se poate arăta că la concentrații ridicate, cînd se formează soluții coloidale, amina există sub două forme micelare: prima — micele ionice apar după realizarea concentrației critice. Micele ionice se formează datorită unirii ionilor de laurilamină RNH_3^+. Pe măsura creșterii concentrației se formează micele de tipul doi — agregate mari de molecule nedisociate de laurilamină.

Pentru a lămuri mecanismul de colectare a reactivului cationic trebuie știut în ce formă se află el în soluția apoasă în funcție de pH.

Din figura 6.12 unde se prezintă echilibrul în soluție al laurilaminei, concentrație 10 g/m³, rezultă că pH-ul schimbă forma de prezență a laurilaminei în soluție. Concentrația ionului RNH_3^+ rămîne constantă în mediu acid și în cel alcalin pînă la $pH = 8{,}5$.

Concentrația aminei RNH_2 dizolvată este foarte redusă în mediu acid și crește atingînd maximum la $pH = 9$, rămînînd apoi constantă. Amina insolubilă în aceste condiții apare la $pH = 8$, atingînd concentrația maximă la $pH = 9$.

Astfel, forma ionică predomină în mediu acid și slab alcalin pînă la $pH = 9$. Aminele prin dizolvare în apă reduc tensiunea superficială, reducere ce se manifestă mai pregnant în mediu alcalin.

Se presupune că pH-ul optim al flotării este determinat de forma de fixare a colectorului pe mineral. Dacă fixarea are loc în formă ionică, atunci densitatea maximă a stratului de colector și flotabilitatea maximă se obține în mediu acid și slab alcalin. Dacă fixarea colectorului are loc în formă moleculară, atunci optimul flotației are loc la acele valori pH ce corespunde unei concentrații mari de colector în formă moleculară și apoi unor valori reduse ale potențialului electrocinetic al suprafeței mineralului.

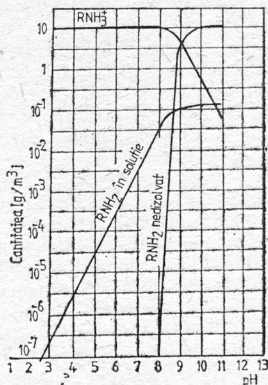


Fig. 6.12. Echilibrul RNH_3Cl în soluție (concentrație inițială de RNH_3Cl 10 g/m³).

În tulburelile foarte acide și foarte alcaline, colectorii cationici nu au eficacitate. De exemplu, cuarțul și oxizii de fier flotează bine la $pH = 6$—8, iar beriliul, spodumenul și feldspatul la $pH = 9$—9,5. Dar această regulă nu întotdeauna este valabilă. Așa de exemplu, mineralele oxidate de zinc (smitshonit și calamină) flotează bine la $pH = 10,5$—11,5. iar calcitul flotează la pH peste 11,5. Flotația maximă a cerusitului în lipsa ionilor de S^{2-} are loc la $pH = 7,5$—8,5, iar în prezența acestora în concentrații mari precum și a ionilor HS, are loc la $pH = 10$—12.

Cationii metalelor trivalente (Fe^{3+}, Al^{3+}) depresează flotația cuarțului oxizilor de fier și silicaților cu colectori cationici.

Cationii metalelor alcaline pămîntoase au acțiune diferită. Așa de exemplu, ionii de calciu nu influențează flotația cuarțului, feldspatului, beriliului, însă ei depresează flotația spodumenului și oxizilor de fier și activează flotația biotitului.

Acidul fluorhidric și fluorura de sodiu în amestec cu acidul clorhidric, în consumuri sub 500 g/t, înrăutățesc flotația silicaților, iar la consumuri mai mari (1,5—3 kg/t HF) activează flotația feldspaților și beriliului și depresează cuarțul și spodumenul.

Densitatea stratului de colector cationic (% din strat saturat) ce asigură extracția maximă, diferă astfel: cuarț 5%, feldspat, biotit, spodumen, beriliu 8—10%; martit, hematit 15%; magnetit 50%. Prin spălare peste 60—70% din reactivul adsorbit se înlătură de pe mineral.

Mecanismul de acționare a colectorilor cationici este încă insuficient studiat.

S-a stabilit că în mediu acid și slab alcalin ei se fixează în formă ionică, iar în mediu puternic alcalin în formă moleculară. Se consideră că fixarea în formă ionică reprezintă o adsorbție electrostatică, iar fixarea în formă moleculară se datorește legăturii prin hidrogen.

În mediul alcalin, concentrația formei moleculară crește la pH peste 8. Adsorbția are loc prin fixarea radicalului apolar pe stratul de ioni de amină adsorbiți la suprafața mineralului. În mediu puternic alcalin, concentrația ionilor este foarte redusă, deci și posibilitatea de adsorbție a aminei libere este redusă, ceea ce conduce la extracție redusă. Prin urmare în mediu alcalin stratul de adsorbție este format din ioni și molecule de amine.

Cu cît mai puțini cationi de amină vor fi în acest strat cu atît mai slab se fixează amina liberă la interfața mineral-soluție [83].

Creșterea densității stratului de colector pe mineral crește flotabilitatea, iar la fixarea sub formă ionică creșterea sarcinii negative a suprafeței minerale mărește atît densitatea stratului de adsorbție cît și flotabilitatea.

Colectorii cationici se pot folosi atît la flotația minereurilor nesulfurice cît și a celor sulfurice. În străinătate colectorii cationici se folosesc la flotația cuarțului din minereuri de fier, a fosforitelor, beriliului, mineralelor oxidate de zinc și a sărurilor solubile.

Cu deosebit succes colectorii cationici flotează cuarțul și silicații. Este rațional ca ei să fie utilizați la separarea sulfurilor de cuarț, a talcului și micei de feldspat și caolin etc. Are perspectivă folosirea colectorilor cationici la flotația minereurilor de metale rare. Cu amine se poate separa berilul și feldspatul de cuarț, se poate separa mica de piroclor în mediu alcalin. Este eficace folosirea aminelor primare la flotația silvinitei. În SUA cu succes se folosesc aminele la flotația fosforitelor. Consumul de colector este 50—250 g/t. Unele amine posedă însușiri de spumare, dar pentru flotație este necesară și dozarea spumantului.

În țara noastră nu se fabrică pînă în prezent amine. În URSS este organizată producția aminelor primare și a aminelor din acizi carboxilici.

Aminele primare sînt cele mai puternice colectoare și se pot folosi la cele mai multe minerale.

Colectorul cationic ANP ($C_{14}H_{29}NH_3Cl$) se obține din parafină prin nitrare cu acizi azotic, urmată de reducerea nitroparafinelor la amine cu hidrogen sub presiune și de prelucrarea în metanol, acid clorhidric sau cu clorură de amoniu.

Colectorul cationic IM-11 ($C_{13-16}H_{27-33}NH_3Cl$) se obține prin clorurare cu clor gazos a amestecului de parafine C_{13}—C_{16}, urmată de tratarea cu amoniac.

IM-11 și ANP s-au dovedit buni colectori la flotația minereurilor de fier, a fosforitelor, minereurilor de metale rare ș.a.

În SUA, laurilamina $C_{12}H_{25}NH_2$ se sintetizează din ulei de cocos. Sărurile laurilaminei de exemplu $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ se dizolvă în apă.

În SUA, firma Cyanamid produce colectori cationici: Aeromin 3035 și 3037. Ei posedă și însușiri spumante.

Aeromin 3035 este o pastă fluidă de culoare maro, cu densitate 0,92 g/cm³ și indice de neutralizare 176. Este insolubil în apă, dar după tratare cu acid acetic 17 kg/100 kg aeromin 3037, ori după tratare cu acid clorhidric, se dizolvă bine.

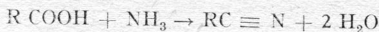
Aeromin 3037 este o pată vîscoasă de culoare maro și cu densitate 0,94 g/cm³ și indice de neutralizare 155. Este solubil în apă, se dozează în soluție 5—10%.

Reactivii 3035 și 3037 se mai pot doza prin dizolvare în petrol, spumanți. Consumul lor este 50—250 g/t.

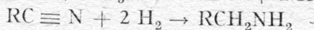
Aeromin 3037 se dozează la flotația cuarțului din concentratele de fosfați, a piritei din minereuri argiloase dozînd ca regulator soda (pH =

= 9,2—9,5), precum și pentru flotarea mineralelor oxidice de zinc după o prealabilă deșlămare și sulfurizare. Aeromin 3035 și 3037 se mai dozează și la filtrarea suspensiilor fine de argilă.

Amine primare din acizi carboxilici se obțin catalitic după reacțiile:



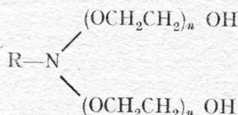
$$R\,COOH + NH_3 \rightarrow RC \equiv N + 2\,H_2O$$



$$RC \equiv N + 2\,H_2 \rightarrow RCH_2NH_2$$

S-au obținut amine primare din acizi carboxilici fracție C_7—C_9 și C_{16}—C_{20}.

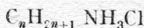
Pentru o mai bună solubilizare a aminelor obținute din acizi grași superiori, acestea se etoxilează. De exemplu, tallamina polietoxilată are formula:



în care R este grupa alchil grasă a uleiului de tall; $n = 12$

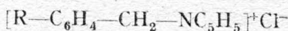
S-a dovedit un bun colector pentru apatită și ca agent de îmbunătățire a acțiunii colectoare a aminelor, în cazul flotării minereurilor de fier.

Săruri ale aminelor sînt derivați ai sărurilor de amoniu în care în ionul de amoniu hidrogenii sînt substituiți de radicali apolari. Din această grupă face parte halogenamina de cocos (K-1262) cu formula structurală:



$$C_nH_{2n+1}\,NH_3Cl$$

Reactivul K-1262 are catenă cu 13 atomi de carbon. Este recomandat drept colector pentru săruri. Katapin A — clorură de paraalchilbenzilpiridină cu formula:



$$[R—C_6H_4—CH_2—NC_5H_5]^+Cl^-$$

în care R este radical alifatic cu 12—18 atomi de carbon. Se obține prin alchilarea benzenului cu amestec de olefine C_{12}—C_{18}, urmată de clormetilare și condensarea amestecului cu piridină.

Katamin A — clorura de para-alchilbenziltrietilamoniu cu formula:



$$[R—C_6H_4—CH_2N(C_2H_5)_3]^+\,Cl^-$$

în care R este radical alifatic cu 12—18 atomi de carbon.

Se obține prin alchilarea benzenului cu olefine C_{12}—C_{18}, urmată de clorometilarea alchilbenzolilor și condensarea cu trietilamină.

Acidul paratolilarsonic se folosește ca reactiv la flotația minereurilor de staniu.

Se obține prin condensarea paratoluidinei diazotate cu trioxid de arsen. Are formula: $CH_3—C_6H_4—AsO_3H_2$

6.5. Colectori apolari și cu compoziție nedefinită

Hidrocarburile apolare reprezintă reactivi colectori ce nu disociază în ioni, sînt greu solubile în apă și nu au compoziție chimică constantă.

Colectorii apolari nu au grupe solidofile, nu reacționează chimic cu mineralele și nu formează la suprafața lor strate de adsorbție orientate.

Fixarea pe minerale a colectorilor neionogeni are loc cu atît mai ușor cu cît este mai puțin hidratată suprafața mineralelor. În categoria acestor minerale intră: cărbunii, grafitul, sulful, diamantele, molibdenul și alte minerale ce cristalizează în straturi moleculare și în strate. Din această cauză colectorii apolari nu pot fi utilizați la flotația mineralelor oxidice (barită, calcită, cerusită, malahit ș.a.), precum și pentru flotația oxizilor (cuarț, cuprit, casiterit ș.a.).

În unele cazuri ei se folosesc pentru amplificarea acțiunii colectoare a colectorilor eteropolari, pentru solubilizarea acizilor carboxilici, precum și pentru obținerea unor spume mai sfărîmicioase.

Mecanismul amplificării acțiunii colectoare de către colectorii apolari constă în înfășurarea de către aceștia a suprafețelor hidrofobizate de colectorul eteropolar. Picăturile de ulei ridicînd hidrofobitatea mineralului prin etalarea pe radicalul apolar, ușurează fixarea lui pe bula de aer.

Folosind hidrocarburi, ca de exemplu petrol pentru dizolvarea acizilor carboxilici (acidul oleic), se observă de asemenea o creștere a extrației mineralelor. În prezența picăturilor de petrol, ce conțin acid oleic dizolvat în ele, moleculele de acid oleic se adsorb la suprafața picăturilor astfel încît partea polară este îndreptată în faza apoasă. La contactul picăturilor cu mineralul, acidul oleic se fixează pe acesta prin intermediul grupei polare a moleculei, iar petrolul se va întinde pe suprafața mineralului acoperită de acid oleic, ridicînd astfel hidrofobitatea particulelor.

Avînd în vedere că rezultatul final — formarea filmului de colector apolar pe mineral depinde de udabilitatea suprafeței, o importanță deosebită o are acțiunea prealabilă cu această suprafață a unor substanțe tensioactive care înaintea contactului mineralului cu reactivul apolar într-o oarecare măsură au redus udabilitatea (de exemplu acțiunea xantogenaților urmată de cea a petrolului).

S-a stabilit că reactivul apolar se fixează pe mineral concentrîndu-se în special pe perimetrul de udare. Contactul bulei de aer cu mineralul poate avea loc fără înlăturarea totală a uleiului.

Influența favorabilă a reactivilor apolari constă în reducerea în prezența lor a timpului de inducție și în creșterea forței de rupere dinamice și statice a bulei de aer de la particula minerală. Acest ultim factor are o deosebită importanță dacă avem în vedere prezența în mașinile de flotație a curenților turbulenți.

S-a stabilit dependența acțiunii în flotație de viscozitatea uleiului. Pe măsura creșterii viscozității uleiurilor crește hidrofobitatea suprafeței mineralelor, însă scade capacitatea de emulsionare a reactivului apolar.

Ca reactivi secundari se mai pot folosi reactivi neionogeni polari — apolari, care se coadsorb în filmul de colector, prin coadsorbție înțelegîndu-se rezultatul acțiunii de dispersie dintre grupele apolare ale colectorului primar și ale celui secundar, ceea ce duce la asocierea lor, asociere ce duce la întărirea stratului de colector la suprafața mineralului.

Efectul maxim de asociere a grupelor apolare se obține atunci cînd la colectorul primar, de exemplu cu radical alifatic normal, se adaugă reactiv cu radical analog, de exempl *n*-alcool.

Acțiunea de flotație este determinată de lungimea și structura radicalilor apolari ai colectorilor suplimentari și de concentrația colectorului primar [84].

Selectivitatea colectorilor apolari este redusă și practic determinată de gradul de hidrofobitate a mineralului pe care se fixează. În afară de aceas-

ta, pentru fixare este necesar ca mineralul să fie foarte hidrofob, fapt pentru care colectorii apolari sînt puțin răspîndiți. Astfel, sulfurile pot flota cu reactivi apolari numai după hidrofobizarea cu xantogenați la consumuri ridicate, de unde rezultă că îngrădirea folosirii lor este determinată de lipsa grupei solidofile. Acest dezavantaj poate fi eliminat prin emulsionarea colectorului apolar în soluții apoase de colector eteropolar. Cu ocazia emulsionării, moleculele colectorului eteropolar se adsorb la interfața ulei-apă orientînd grupele solidofile spre faza apoasă, ceea ce facilitează contactul cu mineralul deoarece picăturile de ulei se pot fixa prin intermediul grupelor solidofile.

Folosirea hidrocarburilor apolare la flotația cu xantați a minereurilor sulfurice monometalice permite îmbunătățirea flotabilității particulelor grobe și concreșterilor. Uleiurile apolare se introduc în flotație după prelucrarea tulburelii cu xantogenați. Acest procedeu poate fi folosit la flotația minereurilor de cupru, cupru-molibden și cupru-plumb.

Adăugarea reactivilor apolari în cazul folosirii la flotație a uleiului de pin, xilenolului și altor spumanți, înrăutățește spumarea și frecvent conduce la scăderea extracției.

Înlocuirea acestor spumanți cu spumanți neionici asigură o mai bună spumare și extracție în prezența reactivilor apolari dintre care îi prezentăm pe cei mai folosiți în practică.

Petrolul lampant este un amestec de hidrocarburi apolare, fracția 150—300°C, cu densitate 0,82—0,84 g/cm^3. Nu posedă însușiri spumante, reduce volumul și stabilitatea spumei, de aceea folosirea lui drept colector are loc împreună cu un spumant. Frecvent se folosește la flotația minereurilor nesulfurice ca solvent organic al acidului oleic și altor colectori greu solubili, în vederea îmbunătățirii dispersării lor. Consumul la flotația molibdenitului este 0,1—0,3 kg/t, iar la flotația cărbunelui 0,5—1 kg/t.

S-a stabilit că la flotația mineralelor apolare inclusiv a molibdenitei, fracțiunile cu temperatura de fierbere diferită posedă însușiri de flotație diferite. Fracțiunile cu temperatura de fierbere sub 150°C sînt mai puțin eficiente și interes practic posedă cele cu temperatura de fierbere peste 150°C. Componentul principal în toate fracțiunile de petrol sînt *n*-parafinele și izoparafinele și conținutul lor este mai ridicat în fracțiile cu temperatură de fierbere mai ridicată.

Toate parafinele, de la octan la hexadecan sînt flotoactive pentru molibdenit. Pentru a obține extracție ridicată a molibdenitului este necesar ca petrolul să conțină peste 80—85% parafine C_8—C_{14}. Însușirile de flotație ale petrolului se îmbunătățesc cu creșterea în parafină a raportului $C_{CH_2} : C_{CH_3}$. Fracțiunile cu temperatura de fierbere ridicată în care acest raport a fost 4—4,5 au dat extracție mai ridicată de molibdenit.

Uleiul de transformator se obține prin distilarea păcurii. Se supune purificării prin tratare cu acid sulfuric, urmată de neutralizarea cu alcalii. Se folosește la flotația molibdenitei, sulfului, grafitului.

Uleiul de vaselină este un ulei de distilare tratat cu acid sulfric și care a rezultat din țiței cu punct de congelare redus. S-a încercat la flotarea minereurilor sulfurice în combinație cu xantogenatul butilic, permițînd îmbunătățirea flotației fracțiilor grobe și a concreșterilor și creșterea extracției cuprului și molibdenului.

Motorina este fracția de la distilarea directă a țițeiului, ce se extrage la temperatura de peste 300°C. Se folosește la flotația cărbunilor.

În grupa colectorilor cu compoziție nedefinită sînt cuprinși colectorii cu compoziție complexă și neconstantă, de obicei cu greutate moleculară mare, așa-zisele *gudroane* rezultate la distilarea turbei, șisturilor, huilei, lemnului. La începuturile flotației au avut o largă folosire, îndeplinind atît funcția de colector cît și de spumant deoarece au în compoziția lor o anumită cantitate de substanțe tensioactive.

Acești reactivi de obicei conțin fenoli, crezoli și puțin acizi carboxilici, de aceea nu sînt strict apolari. Întrebuințare mai mare are *gudronul de turbă* la flotarea apatitului, baritului, cerusitului, mineralelor oxidate de plumb, cupru ș.a. Gudronul de turbă de obicei conține hidrocarburi neutre, acizi organici, fenoli, ș.a. La flotația apatitei, baritei și altor minerale, gudronul de turbă poate înlocui acidul oleic. Se poate folosi la flotația minereurilor sulfurice oxidate. Este în același timp spumant și colector. Trebuie folosit ca emulsie cu petrol sau în soluție apoasă alcalină.

Gudronul din șisturi bituminoase conține fenol, crezol, compuși sulfurici. Se folosește la flotația minereurilor plumboase oxidate, iar în amestec cu păcură sau țiței la flotarea minererurilor oxidate de stibiu și stibiu-mercur.

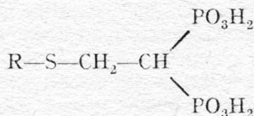
6.6. Colectori cu compoziție necunoscută sau cu acțiune slab studiată

Acizii difosfonici sînt o nouă clasă de colectori eficienți la flotația casiteritului, fluorinei, fosforitelor și a unor minerale oxidice de metale neferoase.

Acești colectori sînt mai eficienți decît acidul stirolfosfonic atunci cînd în calitate de regulatori se folosesc fluorurile. Cu creșterea lungimii lanțului hidrocarburic de la C_5 la C_8 puterea colectoare crește, după care începe să scadă.

Compuşii cu structură ramificată, ciclică, ori aromatică sînt mai puţin eficienţi. Studiul combinaţiei reactivilor cu scopul stabilirii unor compuşi stabili a condus la sinteza unui colector ce conţine 1-hidroxialchiliden — 1,1 acizi difosfonici cu 7—9 atomi de carbon în radicalul hidrocarburic, denumit Flotol — 7,9.

Colectorul Flotol 7,9 este un alchilthioalchiliden 1,1 al acizilor difosfonici cu formula:

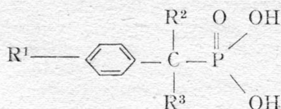


în care: R este radicalul hidrocarburic, în cazul concret al Flotolului 7,9 are 7—9 atomi de carbon.

Colectorul Flotol 7,9 a permis obţinerea dintr-un minereu cu 0,7% Sn a concentratului de casiterit cu 25,6% Sn și extracţie 82,7% faţă de concentrat cu 5,8% Sn și 82,9% extracţie obţinut cu acid stirolfosfonic.

Colectorul Flotol 7,9 se poate obţine fie ca pulbere, fie în soluţii cu concentraţie 50%. Ambele forme prezintă toxicitate redusă și își păstrează însușirile la păstrare îndelungată [85].

Tot pentru minereuri cu casiterit precum și pentru minereuri cu scheelit, wolframit, ferberit, hubernit, ilmenit, rutil s-a propus o *grupă de colectori, derivați ai acidului fosfonic* cu formula generală



și cu diferite variante ale radicalilor R^1, R^2, R^3 în care numărul atomilor de carbon nu depășește 6.

Avantajul colectorilor propuși este selectivitatea lor mai ridicată comparativ cu a celor uzuali.

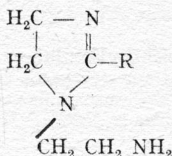
Astfel în condiții comparabile ($pH = 4,5$; consum de colector 0,3 kg/t) folosirea în calitate de colector a acidului benzilfosfonic a condus la obținerea de concentrate cu 9,9% Sn, extracție 85,5%. La folosirea acidului α — hidroxibenzilfosfonic s-a obținut concentrat cu 9,0% Sn și extracție 90,8%.

Folosind reactivi cunoscuți — acid β stirenfosfonic, acid etilfenilfosfonic și acid alchilfosfonic, concentralele au conținut 4,4; 5,8; 2,5% Sn și extracție 91,4; 89,8; 94,1%. Noii colectori se recomandă a fi folosiți cu spumant, de preferat metilizobutilcarbonil [86].

Dintre acizii aminofosfonici cu rezultate bune la flotația casiteritului dintr-un minereu cu hematită s-a verificat colectorul cu marca *Briquest* (acid etilhexilaminbisulfatmetilen fosfonic). Acest colector are însușiri de dispersare și defloculare, este stabil, își păstrează însușirile în soluții 10% timp de 10 săptămîni, nu este afectat de îngheț, se dizolvă în apă rece [87].

Combinație **mercatpan cu imidazolină**, s-a folosit pentru creșetera extracției Au din minereuri.

Mercaptanul cu formula R—SH are radicalul alchilic cu 12—16 atomi de carbon, iar imidazolina cu formula generală:



în care: R este radical alchil ori alchenil cu 7—21 atomi de carbon.

Pe lîngă colector se dozează și spumant polipropilenglicol cu greutate moleculară 425—772. Raportul colector:spumant 6 : 1 — 3 : 1. De preferat ca substanțele (mercaptan, imidazolin și spumant) să se amestece înainte de folosire. Se dozează la consum 22—220 g/t. Această combinație a permis creșterea extracției de la 58,4 la 81% Au, creștere explicată pe seama efectului sinergetic al amestecului [88].

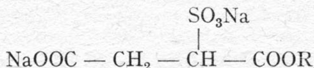
Colectori din seria Orfom sînt reactivi colectori sulfhidrici produși de Philips Chemical Co.

Reactivi ca *Orfom MCO*; *Orfom CO 300*; *Orfom CO 400*; *Orfom CO 800* sînt destinați a înlocui xantații, ditiofosfații și tionocarbamații.

Încercat la prepararea unor minereuri aurifere Orfom CO 800 a permis creșterea extracției de metal cu pînă la 14%. Noii colectori se pot folosi în combinație cu xantații și diziofosfații [89, 101].

Eterii acidului sulfosuccinic, cu lungimea radicalului alchilic peste C_6 au o largă întrebuințare ca agenți de spălare și umectare.

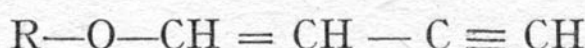
Pentru flotație s-au încercat săruri de sodiu cu lungimea radicalului $R = 6—18$ cu formula:



$$NaOOC — CH_2 — \underset{|}{\overset{SO_3Na}{CH}} — COOR$$

Au fost încercate produse sintetizate din fracțiuni tehnice de izoalcooli $C_{12}—C_{16}$, produs secundar de la fabricarea alcoolului izooctilic, fracțiuni pe bază de alcooli $C_{10}—C_{20}$. Sărurile de sodiu din alcoolii menționați s-au dovedit colectori selectivi pentru flotația baritei și fluorinei din minereuri [90].

Colector MIG-4E face parte dintr-o nouă clasă de reactivi colectori compuși nesaturați cu grupă solidofilă acetilenică avînd formula:



$$R—O—CH = CH — C \equiv CH$$

în care: R este C_4H_9.

Se folosește drept colector la flotația minereurilor de Cu—Mo, Pb—Ag, Bi—Ag.

Deosebirea esențială a grupei sale funcționale, comparativ cu reactivii cunoscuți, este lipsa în aceasta a atomilor donoro activi (S, N, O).

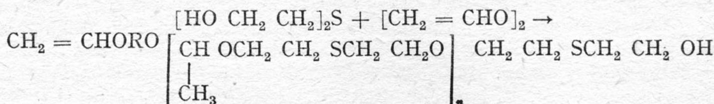
Rolul centrilor de reacție în reactivul MIG-4E îl îndeplinesc grupele etilenă și acetilenă [91].

Colectorul MIG-4E se dozează sub formă de emulsie apoasă în concentrație 1—5%. De regulă se dozează drept colector suplimentar împreună cu xantații, el dozîndu-se în moară, iar xantații la celule. În cazul minereurilor sărace de Cu—Mo se dozează ca reactiv colector primar, reactiv secundar fiind petrolul. Din cercetări au rezultat avantajele reactivului MIG-4E cum sînt: puternica acțiune colectoare față de Au, Ag, sulfuri de Cu, Pb, Mo, Re, Bi; acțiune slabă colectoare față de pirită și blendă; sinteză simplă, toxicitate moderată.

Sarea trietanolamină a alchilsulfatului se obține prin sulfatarea alcoolilor grași, fracție $C_{10}—C_{16}$, cu amestec gazos ce conține 6—9% (volumice) de anhidridă sulfurică la 45—50°C, urmată de neutralizarea cu trietanolamină la 35—50°C. Produsul are formula $ROSO_3NH(CH_2CH_2OH)_3$, în care $R = C_{10}—C_{16}$.

Acțiunea colectoare a produsului a fost verificată pe minerale ca: columbit, casiterit, turmalină, barit, cuarț, microclin, muscovit, galenă, calcopirită, dozîndu-se în soluție apoasă cu concentrația 1%. S-a dovedit a fi un bun colector atît pentru minerale nesulfurice, cît și pentru cele sulfurice la *p*H = 3—4. S-a dovedit mai eficient decît colectorii tradiționali ca ANP, asparal F, fiind și mai puțin toxic decît aceștia [92].

Politioacetali rezultă din combinația tioglicolilor cu eterul divinilglicolic după reacția:



$$[HO\ CH_2\ CH_2]_2S + [CH_2 = CHO]_2 \rightarrow$$

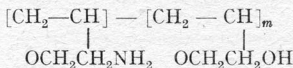
$$CH_2 = CHORO \left[\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\ OCH_2\ CH_2\ SCH_2\ CH_2O \right]_n CH_2\ CH_2\ SCH_2\ CH_2\ OH$$

La flotația unui minereu de cupru-zinc folosind colectori politioacetali s-au obținut extracții cu 20% mai mari decît folosind xantat butilic [93].

O, N-dialchiltionuretan cu formula $R_1NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-OR_2$, în care R_1 și R_2 sînt radicali alchilici simpli ori ramificați.

La consumuri de 5—100 g/t permit creșterea selectivității flotației (conținutul de fier în concentratele sulfurice se reduce de 2—3 ori) [102].

Sooligomeri ai eterului 2—aminoetilvinilic cu eterul monovinilic al etilenglicolului cu formula



în care n = 15—79 moli %; m = 21—85 moli % cu masa moleculară 1000—2000.

Sînt recomandați ca microadaos (1 g/t) către xantatul butilic și permit o creștere a extracției de metal la flotația minereurilor de plumb-zinc.

7. REACTIVI MODIFICATORI

7.1. Clasificarea și generalități privind mecanismul de acționare

Flotarea selectivă a mineralelor fără flotabilitate naturală nu este posibilă de efectuat numai cu colectori și spumanți. Diferențele necesare în flotabilitatea mineralelor, determinate de valoarea sorbției reactivilor colectori și de gradul de hidrofilitate a suprafețelor neacoperite de colector, se obțin ca rezultat a acțiunii comune a colectorilor și modificatorilor — reactivi ce îndeplinesc diferite funcții. Folosind reactivi regulatori, realizăm o creștere a selectivității acțiunii colectorilor.

Gradul de hidrofobizare a suprafețelor depinde de mulți factori și este determinat de: compoziția ionică a rețelei cristaline, acțiunea oxigenului aerului, a sărurilor minerale.

Îndeplinindu-și funcțiile lor, reactivii modificatori acționează cu mineralele, cu colectorii și ionii prezenți în tulbureală, această acțiune avînd în marea majoritate un caracter chimic. Favorizînd selectivitatea acțiunii colectorului, modificatorul trebuie să fie el însuși selectiv. Drept reactivi modificatori se folosesc substanțe chimice diferite după compoziție, structură, proprietate: electroliți anorganici — acizi, alcalii, săruri și substanțe organice — tanin, amidon etc.

O divizare strictă a reactivilor modificatori după acțiunea lor asupra procesului de flotare nu este posibilă, deoarece în condiții determinate unul și același modificator poate îndeplini funcții diferite. Legat de aceasta, clasificarea în activanți, depresanți și regulatori *p*H, acceptată de practică, este destul de limitată și se bazează în special pe rolul pe care îl îndeplinește reactivul în fiecare caz concret. Dar acțiunea reactivilor modificatori se schimbă mult în funcție de natura mineralelor supuse flotației, tipul colectorului folosit, compoziția ionică a tulburelii, *p*H-ul tulburelii precum și de însuși concentrația modificatorului. De aceea unul și același reactiv în unele cazuri poate fi activant, în altul depresant, *V.I. Klassen* împarte reactivii modificatori după compoziția chimică în: electroliți și neelectroliți [18].

În ultimul timp s-au efectuat multe cercetări privind acțiunea modificatorilor în flotația mineralelor sulfurice și nesulfurice. S-a determinat că aproape toți modificatorii disociabili au în compoziția lor o grupă activă și în special aceasta este o grupă dintre modificatori, care prin disociere au acțiune activantă sau depresantă asupra mineralelor. Așa de exemplu cianurile ca depresant a blendei, piritei și unor sulfuri de cupru din minereurile cupro-zincoase sau complexe, au grupa activă anionii CN^- care au ac-

țiune depresantă. Acțiunea depresantă a $K_2Cr_2O_7$ și K_2CrO_4 asupra flotației galenei și piritei cu xantogenați se datorează prezenței anionilor CrO_4^{-2}. În cazul folosirii sulfatului de cupru pentru activarea blendei, acțiunea activantă este determinată de cationii Cu^{2+}, iar la folosirea sulfatului de zinc ca depresant pentru mineralele de cupru și a blendei, depresarea este realizată de cationii Zn^{2+}. În afară de modificatorii prezentați, a căror acțiune este determinată de prezența unor ioni diferiți ce apar ca rezultat al disocierii sau hidrolizei în soluții apoase, în practică se folosesc modificatori organici nedisociabili: tanin, guebracho, dextrină, amidon etc., reactivi ce își manifestă acțiunea depresantă datorită formării particulelor coloidale ca urmare a dozării lor.

Trebuie avut însă în vedere că acești reactivi în unele cazuri pot fi puternici activanți. Așa de exemplu taninul la flotația cu colector anionic (izooctilfosfat de sodiu) depresează puternic calcita și apatita, pe cînd la flotația cu colectori cationici activează puternic aceste minerale.

Unii modificatori cum sînt acizii și alcaliile servesc pentru reglarea *p*H-ului mediului de flotație.

După caracterul grupelor active și a funcțiilor ce le îndeplinesc în flotație [94], reactivii modificatori s-ar putea împărți în patru grupe:

— modificatori cationici, a căror cationi au acțiune puternică asupra flotației; în această grupă se încadrează majoritatea sărurilor solubile ale metalelor polivalente, ca de exemplu: sulfatul de cupru, sulfatul de zinc ș.a.;

— modificatori anionici, a căror anioni au acțiune asupra flotației; în această grupă se încadrează majoritatea sărurilor metalelor monovalente, ca: silicatul de sodiu, sulfura de sodiu, bicromatul de potasiu, cromatul de potasiu, cianura de sodiu, hexametafosfatul de sodiu, fluorura de sodiu, silicofluorura de sodiu ș.a.;

— modificatori nedisociabili, care acționează asupra procesului formînd particule coloidale, printre care: amidonul, dextrina, taninul ș.a.;

— regulatori ai *p*H-ului mediului.

Probabil că mai rațională ar fi clasificarea reactivilor modificatori, funcție de structura lor chimică, în două grupe: anorganici și organici.

Modificatorii anorganici se pot împărți în acizi, alcalii și săruri ale metalelor.

Acizii și alcaliile în principal au rol de regulatori ai *p*H-ului mediului, pe cînd sărurile metalelor grele, alcaline și alcalinopămîntoase în diferite stadii ale procesului de flotație, au rol de activanți sau depresanți.

Grupa *compușilor organici* cu greutate moleculară mare, funcție de grupele polare ($—OH$, $—COOH$, $=CO$, $—NH_2$, $=NH$, $—SO_3H$ ș.a.), capabile să hidrateze, se pot împărți în:

— polimeri neionogeni ce conțin grupe polare hidrofile neionogene $—OH$, $=CO$, $—COH$ ș.a.;

— polimeri anionici ce conțin grupe polare hidrofile $—COOH$, $—SO_3H$, $—OSO_3H$ ș.a.;

— polimeri cationici ce conțin grupe hidrofile polare cationice $—NH_2$, $=NH$;

— polimeri amfoteri ce conțin grupe hidrofile anionice și cationice.

Din categoriile polimerilor neionogeni fac parte amidonul, dextrina, taninul, oxietilceluloza, oximetilceluloza, alcoolul polivinilic etc.

Polimerii anionici se pot împărţi în două grupe: *carboxilici* şi *sulfato.-sulfonici*. Din prima grupă fac parte carboximetilceluloza, carboxietilceluloza şi sărurile de natriu ale acizilor poliacrilic, eterul ftalic al celulozei etc.

Din a doua grupă fac parte — sulfatul de celuloză, etan sulfonatul de celuloză etc.

Polimerii cationici şi amfoteri nu prezintă încă importanţă pentru flotaţie.

Reactivii modificatori îşi exercită funcţia în mod diferit:

— pot acţiona asupra suprafeţei mineralului schimbînd compoziţia ei chimică, realizînd prin aceasta o amplificare ori înrăutăţire a acţiunii mineralului cu colectorul; aşa de exemplu: acţiunea activantă a sulfatului de cupru asupra blendei, cînd se formează o peliculă de sulfură de cupru ce acţionează cu xantogenatul şi acţiunea depresantă a cianurii care dizolvă această peliculă de sulfură de cupru, reducînd fixarea xantogenatului;

— modificatorii pot înlătura colectorul fixat pe mineral, împiedicînd astfel flotaţia; o asemenea acţiune are loc de exemplu în cazul introducerii în tulbureală a sulfurii de sodiu cînd ionii de sulf şi sulfhidrici înlătură xantogenatul de la suprafaţa mineralelor;

— modificatorii pot schimba flotabilitatea mineralelor independent de acţiunea lor cu colectorii; această acţiune este posibilă deoarece neomogenitatea suprafeţei mineralelor permite fixarea concomitentă a colectorului şi modificatorului, fixare ce poate amplifica sau reduce efectul hidrofobizant al colectorului;

— unii modificatori acţionează asupra mediului schimbînd pH-ul, astfel influenţînd starea reactivului colector şi hidrofobitatea mineralului;

— unii reactivi modificatori influenţează asupra procesului de formare a spumei, stabilitatea şi gradul de dispersie a bulelor de aer influenţînd mineralizarea şi timpul de inducţie;

— unii reactivi modificatori conduc la flocularea selectivă a suspensiilor fine înainte de flotare.

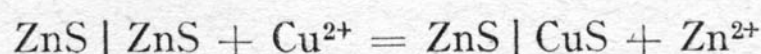
Sînt cazuri cînd unul şi acelaşi modificator acţionează asupra comportării mineralului, în mai multe forme.

7.2. Activanţi şi acţiunea activantă a reactivilor modificatori

Activanţii sînt reactivii ce facilitează fixarea colectorilor pe minerale.

Mecanismul acţiunii activante a reactivilor modificatori [95] constă în mai multe forme de acţionare.

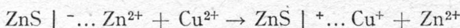
1. Creşterea sub acţiunea reactivilor modificatori activanţi a cantităţii centrilor de adsorbţie orientată a colectorului la suprafaţa mineralului. Aceste procese decurg prin chemosorbţie ori reacţie de schimb. Reactivul modificator introdus în tulbureală, influenţînd compoziţia fazei lichide afectează şi suprafaţa particulelor solide. Astfel acţionează sulfatul de cupru asupra blendei, conducînd la activarea acesteia, ceea ce facilitează fixarea xantogenatului:



$$ZnS \mid ZnS + Cu^{2+} = ZnS \mid CuS + Zn^{2+}$$

Studiind activarea blendei cu ioni Cu^{2+}, prin metoda rezonanţei electronice de spin (RES), s-a stabilit că interacţiunea ionului Cu^{2+} cu reţeaua

ZnS poate avea loc și prin captarea de către Cu^{2+} a unui electron din rețea, integrîndu-se în aceasta sub formă de Cu^{+} monovalent după următorul mecanism:



$$ZnS \mid ^{-} \ldots Zn^{2+} + Cu^{2+} \rightarrow ZnS \mid ^{+} \ldots Cu^{+} + Zn^{2+}$$

De aici probabilitatea activării blendelor cu ioni Cu^{2+} printr-un schimb ionic cu Zn^{2+} din rețea, urmată de o reducere a Cu^{2+} la Cu^{+} și integrarea acestuia în rețeaua blendei [96].

Activarea blendei cu ioni de cupru poate avea loc chiar în zăcămînt. Asemănător poate avea loc activarea piritei cu ioni de cupru, precum și schimbul de cationi de calciu, fier la suprafața cuarțului și altor silicați. Înlocuirea ionilor de zinc și fier de către ionii de cupru este posibilă deoarece sulfura de cupru este mai puțin solubilă decît sulfura de zinc și de fier.

Ralston I., *ș.a.* consideră că acțiunea ionilor de metale grele Me^{+2} (Cu^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}) cu sulfura de zinc are loc în două stadii ca rezultat al reacției de schimb și procesului de oxido-reducere, ce conduc la formarea sulfului elementar S° [97].

Activitatea sulfurilor de fier este posibilă atît prin ioni de Pb^{+2} cît și prin ioni de Cu^{+2}. În prezența mineralelor de cupru cum ar fi covelina, calcozina sau calcopirita în minereurile polimetalice se ajunge la activarea piritei datorită reacției de schimb cu ionii de cupru din soluție, activare ce este nedorită, motiv pentru care se iau măsuri de dezactivare cu cianură, sulfură de sodiu, amoniac, etilendiamină ș.a. [98], cu scopul precipitării ionilor de cupru sub formă de hidroxid, carbonat ori alte săruri cu solubilitate scăzută.

Toți ionii de metal se pot considera ca agenți de activare, dar numai puține metale se folosesc în acest scop. Seria de metale electromotoare prezentate mai jos pot fi folosite pentru a determina sensibilitatea oricărui metal ca agent de activare pentru un anume mineral [43].

Orice metal din serie va înlocui din soluție acele metale care apar sub el. Sărurile de cupru deci vor putea activa sulfurile de nichel, cobalt, fier și zinc înainte de flotarea cu xantați, și de fapt se utilizează în acest scop.

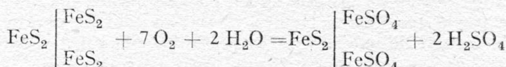
Seria metalelor electromotoare:

K, Na, Li	Cd	Hg	(H)
Ba, Sr, Ca	Fe	Ag	Cu
Mg, Al	Co	Pd	As
Mn	Ni	Pt	Bi
Zn	Sn	Au	Sb
Cr	Pb		

S-a stabilit că solubilitatea sulfurilor metalelor și xantogenaților metalelor este similară. Astfel, dacă sulfura metalului este mai puțin solubilă și xantogenatul va fi mai puțin solubil, de aceea pentru mineralele sulfurice orice substanță solubilă a metalului, ce dă cu ionii sulfului o sulfură mai puțin solubilă, va fi activant pentru această sulfură. De exemplu, pentru blendă, activanți pot fi nu numai ioni de cupru ci și ioni de plumb, argint, mercur, deoarece PbS, Ag_2S și HgS sînt mai slabi solubili decît ZnS.

Ca urmare a acțiunii modificatorilor se poate schimba compoziția suprafeței la tratarea cu acizi ori cu reactivi sulfurizanți, cînd are loc înlăturarea ori împiedicarea acțiunii peliculelor hidrofile de la suprafața mineralelor.

Astfel, prin dizolvarea stratului superficial depresant se explică acțiunea acidului sulfuric asupra piritei, cînd prin acțiunea oxigenului și apei cu pirita la suprafața mineralului se formează sulfidosulfat de fier, iar în volumul lichidului acid sulfuric după reacția:



$$FeS_2 \left| \begin{matrix} FeS_2 \\ FeS_2 \end{matrix} \right. + 7\,O_2 + 2\,H_2O = FeS_2 \left| \begin{matrix} FeSO_4 \\ FeSO_4 \end{matrix} \right. + 2\,H_2SO_4$$

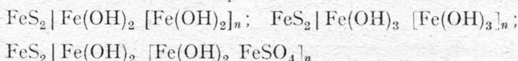
În mediul alcalin are loc neutralizarea acidului sulfuric și înlăturarea ionilor sulfat de la suprafața mineralelor de către ionii hidroxil, acțiune ce duce la formarea sulfidohidratului de fier mai puțin solubil:



$$FeS_2 | FeSO_4 + 2\,OH^- = FeS_2 | Fe(OH)_2 + SO_4^{2-}$$

La alcalinitate mai puternică a tulburelii, sulfidohidratul de fier este mai puțin solubil decît sulfidoxantogenatul de fier, de aceea ionii de xantogenat nu pot înlocui ionii de hidroxil și mineralul este depresat.

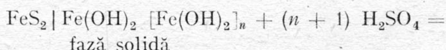
La o oxidare mai pronunțată în mediu alcalin, la suprafața piritei se formează nu numai compuși superficiali sulfidohidrați ci și pelicule de hidroxizi feroși și ferici sau pelicule de sulfați bazici feroși și ferici greu solubili:



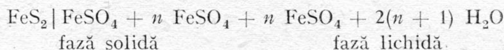
$$FeS_2 | Fe(OH)_2\ [Fe(OH)_2]_n; \quad FeS_2 | Fe(OH)_3\ [Fe(OH)_3]_n;$$

$$FeS_2 | Fe(OH)_2\ [Fe(OH)_2\ FeSO_4]_n$$

După adăugarea acidului sulfuric, peliculele de hidroxid feros (feric) sau sulfați bazici de fier se vor dizolva, iar ionii de hidroxil din sulfidohidrați se vor înlocui cu ioni sulfat, formîndu-se sulfidosulfați. În același timp are loc neutralizarea ionilor hidroxil din soluție, reducîndu-se alcalinitatea.



$$\underset{\text{fază solidă}}{FeS_2 | Fe(OH)_2\ [Fe(OH)_2]_n} + (n + 1)\ H_2SO_4 =$$



$$\underset{\text{fază solidă}}{FeS_2 | FeSO_4} + n\ FeSO_4 + \underset{\text{fază lichidă}}{n\ FeSO_4 + 2(n + 1)\ H_2O}$$

Deoarece solubilitatea sulfidosulfatului de fier este mai mare decît a sulfidoxantogenatului de fier, atunci ionii de xantogenat la alcalinitate redusă vor înlocui ioni sulfat în stratul superficial, adică după adăugarea acidului sulfuric are loc activarea piritei.

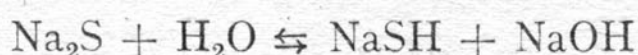
Prezența peliculei hidrofile la suprafața mineralelor determină flotabilitatea diferită a mineralelor similare din diferite zăcăminte. Tratarea lor acidă în unele cazuri apropie flotabilitatea. Tratarea piritei oxidate cu acid clorhidric, urmată de spălare, reface flotarea.

Activarea calcopiritei, acoperită de pelicule limonitice, poate avea loc prin tratare cu acid oxalic urmată de spălare. Solubilizarea peliculelor superficiale prin tratare acidă, crește flotabilitatea casiteritului, ilmenitului, corundului, wolframitului, fluorinei și altor minerale. Concentrații

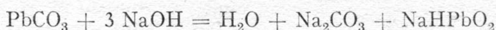
ridicate de acid sulfuric și clorhidric, folosite pentru solubilizarea peliculelor superficiale, facilitează solubilizarea mineralului, schimbîndu-i proprietățile de flotație. Concentrații de 1 g/l acizi se folosesc la flotarea selectivă și retratarea unor concentrate de metale rare. Concentrații ridicate de hidroxid de sodiu conduc la dizolvarea parțială a silicaților, ele folosindu-se pentru activarea selectivă a spondumenului. Acțiune solubilizantă posedă probabil nu numai acizii și alcaliile ci și modificatorii ce formează combinații complexe (fosfați, fluoruri) precum și gazele dizolvate în apă (acidul carbonic, oxigenul ș.a.).

Activarea cu sulfură de sodiu a unor minerale ale metalelor grele are loc pe seama transformării suprafeței oxidate în sulfurică. Procesul de sulfurizare este larg răspîndit în practica flotației cu xantogenați a oxizilor de plumb și cupru și cu amine a oxizilor de zinc.

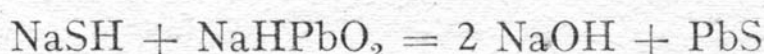
În reacția de sulfurizare participă ionii S^{2-} și HS^-. La acțiunea cu cerusitul, de exemplu, au loc reacțiile:



$$Na_2S + H_2O \leftrightarrows NaSH + NaOH$$



$$PbCO_3 + 3\,NaOH = H_2O + Na_2CO_3 + NaHPbO_2$$

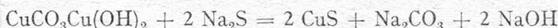


$$NaSH + NaHPbO_2 = 2\,NaOH + PbS$$



$$PbCO_3 + Na_2S = PbS + Na_2CO_3$$

La acțiunea cu malahitul au loc reacțiile:



$$CuCO_3Cu(OH)_2 + 2\,Na_2S = 2\,CuS + Na_2CO_3 + 2\,NaOH$$

Viteza de sulfurizare pentru cerusit și crocoit este maximă la $pH = 9{,}5$ adică atunci cînd conținutul ionilor HS este maxim. Pentru malahit, crizocol, piromorfit, viteza de sulfurizare scade cu creșterea pH = ului.

În afară de sulfură de sodiu se mai pot folosi hidrosulfura de sodiu, sulfură de calciu, sulfură de bariu ș.a. Adaosul de săruri de amoniu la sulfurizare este folositor.

Precipitarea, sau oxidarea ionilor ce împiedică sorbția colectorului, este un procedeu răspîndit de activare a flotației. Precipitarea ionilor metalelor grele sub formă de hidroxizi, sulfuri, compuși complecși, se realizează dozînd sodă calcinată, var, sulfură de sodiu, alcalii, substanțe organice.

La un surplus de ioni de sulf în tulbureală, flotația mineralelor sulfurice este împiedicată.

Precipitarea în acest caz a ionilor sulfidrici cu săruri ale metalelor grele facilitează flotația mineralelor. De exemplu, folosirea sulfaților feros sau de zinc permite activarea galenei în cazul cînd la măcinare s-a dozat sulfură de sodiu pentru prevenirea oxidării suprafeței sulfurice a mineralelor.

Mecanismul acțiunii sulfatului feros în acest caz constă nu numai în precipitarea ionilor sulfhidrici sub formă de FeS ci și în scăderea pH-ului și prevenirea oxidării suplimentare a galenei și altor sulfuri pe seama consumării oxigenului din tulbureală pentru oxidarea fierului bivalent.

Dozarea acizilor și sărurilor în vederea reducerii pH-ului activează flotația mineralelor de cupru, depresate anterior cu sulfură de sodiu și săruri cianhidrice.

Reducerea pH-ului, scade disocierea acidului cianhidric și hidrolizează sulfura de sodiu. S-a stabilit că acțiunea depresantă a sărurilor meta-

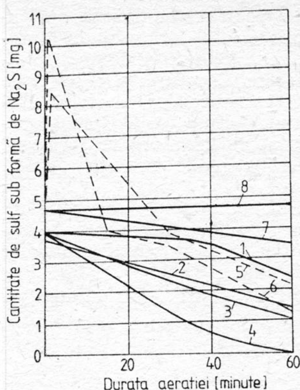


Fig. 7.1. Cinetica scăderii concentrației sulfurii de sodiu în prezența mineralelor (20 g în 250 cm³ soluție): *1* — blendă; *2* — calcopirită; *3* — galenă; *4* — pirită; *5* — galenă prelucrată cu soluție 1% Na_2S timp de 24 ore; *6* — calcopirită prelucrată cu soluție 1% Na_2S timp de 24 ore; *7* — schimbarea concentrației soluției de sulfură de sodiu fără prezența mineralelor; *8* — schimbarea concentrației soluției de sulfură de sodiu la introducerea azotului.

lelor grele la flotația cu colectori cationici a mineralelor oxidice, se poate înlătura dozînd sulfură de sodiu care precipită sărurile metalelor grele.

Rolul oxidării mineralelor sulfurice este deosebit pentru flotație, de gradul de oxidare depind însușirile de flotație, mineralele neoxidate superficial neflotîndu-se. Interacțiunea oxigenului cu sulfurile decurge în trei stadii: a) adsorbția oxigenului molecular; b) reducerea oxigenului la suprafața mineralului; c) oxidarea suprafeței și formarea peliculei oxidice. Cu cît este mai mare alcalinitatea tulburelii, cu atît este mai intensivă oxidarea sulfurilor.

Oxidarea ionilor sulfidici are loc nu numai în soluție ci și la suprafața mineralelor datorită acțiunii lor catalitice. Viteza de oxidare a sulfurii de sodiu datorită acțiunii catalitice a mineralelor este destul de mare.

După cum rezultă din figura 7.1. în prezența galenei, blendei, calcopiritei și piritei are loc oxidarea catalitică a sulfurii de sodiu. Activitate catalitică mai puternică posedă pirita. Mineralele după activitatea catalitică se înșiruiesc asemănător valorii potențialului de electrod.

În procesul de pregătire a tulburelii pentru flotație, ca rezultat al oxidării sulfurilor și solubilizării peliculei oxidice, la suprafața mineralelor în tulbureală se acumulează ioni reducători ce sînt în unele cazuri depresanți.

Oxidarea ionilor $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, $SnOm^{2-}$, Fe^{2+} în sulfați, în acest caz facilitează activarea flotației. De exemplu, în cazul flotării minereurilor cu pirotină, aerația suplimentară înlătură acțiunea depresantă a reducătorilor. Acțiunea activantă a oxigenului se manifestă nu numai la mineralele sulfurice ci și la cele oxidice. Așa de exemplu, la barbotarea cu oxigen a tulburelii cu fluorină și baritină, acesta se adsoarbe mai puternic pe fluorină activînd flotația acesteia. Insuflarea de oxigen în tulbureală la flotația apatitei crește conținutul de P_2O_5 în concentrat, iar la o insuflare de scurtă durată crește și extracția.

La flotarea cu colectori cationici, cationii metalelor împiedică adsorbția cationului colectorului. Adaosul sulfurii de sodiu reduce concentrația lor, anionul S^{2-} adsorbindu-se pe mineral crește adsorbția aminei.

Alți anioni adăugați înaintea colectorului anionic se pot adsorbi pe suprafața mineralului facilitînd adsorbția cationului colectorului. De exemplu, anionul F^- adsorbindu-se pe mineralele ce conțin cationul Al^{3+}, facilitează adsorbția aminei.

Schimbarea caracteristicii suprafeței mineralului de către activant frecvent este legată de schimbarea structurii stratului dublu electric și res-

pectiv de schimbarea gradului de hidratare. Cînd activantul amplifică chemosorbţia colectorului, creşterea hidratării nu are mare rol deoarece flotarea va fi determinată de densitatea peliculei de colector. Activantul poate, reducînd potenţialul suprafeţei pînă la punctul izoelectric, să reducă consumul de colector necesar flotaţiei.

Reducerea potenţialului suprafeţei poate conduce la adsorbţia moleculelor de spumant, care în acest caz vor juca rol şi de colector. Pentru practică, importanţă principală prezintă o asemenea activare care amplifică adsorbţia colectorului.

2. Creşterea activităţii de flotaţie a colectorului. Astfel se explică acţiunea activantă cînd după dozarea reactivului ionii acestuia formează împreună cu cationii din tulbureală compuşi insolubili ori puternic stabili, prevenind astfel reacţia cationilor cu colectorul (acest proces previne formarea de săruri mai puţin active). Aceasta se realizează prin introducerea în sistem a reactivilor ce măresc pH-ul tulburelii şi asigură un raport optim între forma ionică şi moleculară a mineralului. Se mai poate amplifica acţiunea colectorului şi prin dozarea reactivilor neionogeni, defloculanţi, care aduc produsele de reacţie ale colectorului cu ionii din tulbureală într-o stare dispersă, făcîndu-i capabili să se fixeze pe mineral.

3. Amplificarea forţelor de atracţie a suprafeţei mineralelor cu bulele de aer. Reactivii modificatori, conform acestui mecanism, pot forma la suprafaţa bulelor de aer o peliculă de particule coloidale (rezultat al reacţiei dintre modificatori cu ionii din tulbureală şi cu colectorii). Aderarea particulelor coloidale la bula de aer duce la subţierea filmului apos, amplifică forţele de atracţie dintre bulă şi particula minerală, iar o amplificare locală (aceasta deoarece de regulă numai parţial suprafaţa bulei se acoperă cu particule coloidale) a forţelor de atracţie conduce la atingerea de către acestea a nivelului necesar pentru ruperea filmului apos.

Avînd în vedere faptul că în timp particulele coloidale cresc în dimensiune, creştere ce nu este dorită deoarece în loc de activare poate avea loc un proces invers de împiedicare a actului de aderare a particulei la bula de aer, pentru a preveni aceasta în proces se dozează reactivi modificatori care asigură o stare dispersă a particulelor coloidale. Aceşti reactivi au rol de stabilizatori, ei modifică viteza de creştere dimensională a produselor de reacţie ce se formează în faza lichidă, ceea ce permite menţinerea lor în stare dispersă pe o perioadă mai lungă de timp, timp în care poate avea loc fixarea lor la suprafaţa bulelor.

4. Creşterea intensităţii de dispersare a fazei gazoase, ce poate fi pusă pe seama schimbării vîscozităţii fazei lichide. Acest mecanism este mai puţin studiat.

Avînd în vedere formele multiple de prezenţă a modificatorilor în faza lichidă, diferite mecanisme de acţionare pot avea loc în acelaşi timp.

În continuare menţionăm reactivii activanţi folosiţi mai frecvent în practică.

Sulfatul de cupru, $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, este activant pentru blendă şi mai puţin pentru pirită, pirotină. Acţionează formînd compuşi superficiali activanţi. Viteza de acţionare a sulfatului de cupru cu mineralele depinde de *p*H-ul tulburelii. În mediu acid şi neutru, la acelaşi dozaj de $CuSO_4$, concentraţia ionilor Cu^{2+} va fi mai mare decît în mediul alcalin, deoarece în tulbureli alcaline se formează hidroxid de cupru $Cu(OH)_2$ slab solubil (fig. 7.2).

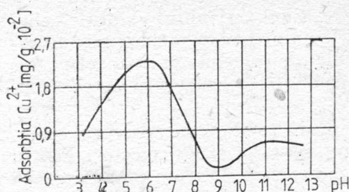


Fig. 7.2. Influența *p*H-ului asupra adsorbției ionilor de cupru pe blendă.

După cum rezultă din figura 7.2 la activarea blendei cu ioni de cupru adsorbția maximă a ionilor de cupru are loc la *p*H = 6—7.

Acțiunea activantă a sulfatului de cupru asupra piritei, în special la *p*H ridicat, se explică pe seama creșterii sorbției colectorului, deoarece activantul însăși nu se fixează pe pirită.

Maximum de extracție a blendei corespunde la consum determinat de sulfat de cupru și nu corespunde pentru maximum de extracție a piritei și calcopiritei, iar la dozaje optime de activant pentru blendă începe depresarea calcopiritei și piritei. De aceea, atunci cînd dozăm activant în special la *p*H ridicat, pentru a evita depresarea mineralelor de cupru trebuie ca dozarea activantului să se facă cu precauție. Trebuie de reținut că la consumuri exagerate de activant se depresează și blenda, fapt pentru care în unele cazuri extracția mai bună a blendei se obține dacă dozăm activantul după colector [3].

În funcție de *p*H la activarea blendei cu ioni Cu^{2+} are loc și un proces redox cînd Cu^{2+} se reduce la Cu^{+}.

Se produc sorturi cu 94—98% $CuSO_4$, maximum 0,06% Fe, 0,25% H_2SO_4 liber, 0,015% As, insolubile 0,1%.

Consumul de sulfat de cupru recalculat în substanța anhidră este de 200—400 g/t minereu, dacă sulfatul de cupru se dozează în minereu. Dacă sulfatul de cupru se dozează în tulbureală ce conține cianuri libere, atunci consumul crește datorită formării ionilor complecși $[Cu(CN)_2]^-$. Surplusul de sulfat de cupru nu este de dorit deoarece ionii de cupru din soluție vor forma xantogenat de cupru, ridicînd astfel consumul de colector.

Sulfurizatori. Drept sulfurizatori se pot folosi orice compuși sulfurici sau hidrosulfurici solubili ca: Na_2S, $NaHS$, K_2S, $(NH_4)_2S$, CaS, BaS.

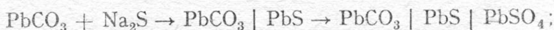
În practică cel mai frecvent se folosește Na_2S. La acțiunea sulfurii de sodiu cu mineralele oxidice, la suprafața lor decurge o reacție chimică eterogenă de sulfurizare. De exemplu, la sulfurizarea cerusitului decurge reacția:



$$PbCO_3 \mid PbCO_3 + Na_2S = PbCO_3 \mid PbS + Na_2CO_3$$

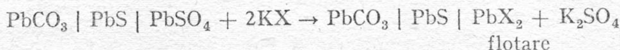
În mod analog are loc sulfurizarea anglezitului $PbSO_4$, malahitului $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, azuritului $(CuCO_3)_2\ Cu(OH)_2$. Reacția de sulfurizare decurge în prezența ionilor de sulf. Ionii de sulf fiind depresanți împiedică flotația sulfurilor, de aceea flotația va avea loc atunci cînd tulbureala nu va conține ioni de sulf liberi, cînd începe oxidarea suprafeței care facilitează acțiunea xantogenatului.

Activarea cu sulfura de sodiu se poate reprezenta astfel:



$$PbCO_3 + Na_2S \rightarrow PbCO_3 \mid PbS \rightarrow PbCO_3 \mid PbS \mid PbSO_4;$$

la exces de Na_2S în tulbureală — la oxidare și în lipsa ionilor S^{2-} în tulbureală



$$PbCO_3 \mid PbS \mid PbSO_4 + 2KX \rightarrow PbCO_3 \mid PbS \mid PbX_2 + K_2SO_4$$

flotare

unde X este ion de xantogenat.

Pelicula de sulfură pe minerale nu este stabilă chimic și mecanic. Ea se desprinde ușor prin agitare și se oxidează de către oxigenul dizolvat în tulbureală. Pentru a obține o extracție satisfăcătoare se practică sulfurizarea repetată. Consumul de sulfură de sodiu este variabil de la 200 la 700 g/t, iar atunci cînd tulbureala mai conține și adsorbanți ca sulfat de zinc, de fier, șlamuri de limonită, consumul crește mult.

Adaosul de sulfat de amoniu este util la sulfurizarea mineralelor de cupru. Adaosul lui conduce la scăderea *p*H-ului, reduce formarea coloizilor și se accelerează creșterea peliculei sulfurice pe minerale.

Sulfurizarea mineralelor oxidate conduce la creșterea adsorbției colectorului. Astfel, creșterea adsorbției aerofloatului pe anglezit, după sulfurizare, urmată de spălarea ionilor sulfurici, poate fi determinată de o mai mare capacitate de reacție a peliculei de plumb oxidat proaspăt formată, după acționarea cu oxigenul. Posibilitatea depresării mineralelor de plumb la exces de sulfură sau la *p*H ridicat este una din deficiențele sulfurizării. Pentru a reduce excesul de sulfură, uneori la flotație se dozează sulfatul de cupru sau fier.

S-a stabilit că flotația mineralelor oxidice de plumb necesită mari cantități de xantați, urmare dizolvării cationilor de Pb de la suprafața mineralului și acționării lor cu faza lichidă înainte de acțiunea colectorului cu suprafața minerală. Pentru a preveni acest fenomen se adaugă în tulbureală săruri solubile sulfurice care previn oxidarea și transformă suprafața mineralului într-o formă sulfurică insolubilă. În procesul de sulfurizare rol important îl au mai mulți factori: precipitarea și heterocoagularea sulfurilor coloidale de plumb, sulfurizarea suprafețelor mineralelor și împiedicarea adsorbției xantogenatului, urmare excesului de agenți de sulfurizare. În sistema Pb — H_2O — CO_2 existentă în tulbureala de flotație se formează hidrocerusit.

Pentru minerale ca anglezit cînd în tulbureala de flotație sînt prezenți anioni CO_3^{2-}, la suprafața anglezitului se formează o peliculă de carbonat de plumb. La flotația galenei cu xantați, oxidarea suprafeței este o condiție necesară. La flotația mineralelor în prezența Na_2S cu xantat amilic la $pH = 9{,}5$, o dată cu creșterea concentrației sulfurizatorului galena se depresează iar cerusitul se sulfurizează și flotează. Dacă în sistem este o mare cantitate de cerusit și anglezit, soluția va conține o mare cantitate de ioni de plumb ce formează în faza lichidă o mare cantitate de sulfură de plumb ce va coagula și se va depune la suprafața mineralelor, reducînd flotabilitatea acestora.

Concentrația reziduală de sulfurizator C depinde de viteza de adsorbție b de către tulbureala minerală, ce diferă pentru diferite minereuri. În general, consumul de sulfurizator Q funcție de concentrația lui reziduală C și de cantitatea a adsorbită de tulbureală se exprimă prin relația $Q = a + bC$.

Concentrația C se compune din concentrația C_1 la car(decurge sulfurizarea mineralelor oxidate și concentrația suplimentară C_2 ce depinde de viteza adsorbției sulfurizatorului de către tulbureală, de locul de dozare în proces, de timpul de contact etc.

După calcule, valoarea C_1 pentru cerusit, vulfenit, galenă și anglezit, a căror suprafață este reprezentată prin carbonat ori hidrocarbonat de plumb, este 10^{-23} — 10^{-17} moli/l, pentru piromorfit (fosfat de plumb) este 10^{-20} — 10^{-15} moli/l, pentru crocoit (cromat de plumb) este 10^{-17} — 10^{-14} moli/l. Valoarea C_1 precum și viteza de flotație depind de *p*H. Viteza cea mai

mare de flotație se obține pentru cerusit la $pH = 9,5—10$, pentru vulfenit la $pH = 8,5—9$, pentru anglezit la $pH = 8—8,5$ și pentru piromorfit la $pH = 6,5—7,5$.

Calitatea produselor folosite ca sulfurizatori este:

— *sulfura de sodiu* are 50—65% Na_2S, 0,2—0,5% Fe, 0,2% insolubilă, densitate 1,86 g/cm³;

— *hidrosulfidul de sodiu* se produce ca soluție cu 22% NaHS și 3% Na_2S, deoarece numai ca atare este stabil;

— *sulfura de bariu* este ca o masă poroasă cu densitatea 4,25 g/cm³, de culoare gri neagră și rezultă din reducerea baritei cu cărbune și gaz metan la temperatura de 600—800°C;

— *sulfura de calciu* se obține prin prăjirea sulfatului de calciu la $t = 800°C$;

Azotatul de plumb se obține prin dizolvarea plumbului și compușilor săi cu acid azotic urmată de vaporizare. Produsul conține peste 96% $Pb(NO_3)_2$, Fe sub 0,1%, Cu sub 0,005%, insolubil sub 0,5%, HNO_3 liber sub 0,25%, umiditate sub 3%.

Acidul sulfuric se folosește ca activant al minereurilor piritoase oxidate, uneori se folosește pentru reducerea alcalinității la flotarea piritei din sterilul flotației mineralelor metalelor neferoase grele. Alcalinitatea mai poate fi redusă și folosind anhidride acide, gazoase SO_2, CO_2.

Cianurile pot fi activanți pentru minereurile cuprifere oxidate, deoarece compușii oxidici ai cuprului se dizolvă de către cianuri. Procesul de activare trebuie condus cu grijă, adăugînd cianura numai pentru dizolvarea peliculei oxidice, excesul putînd depresa sulfurile de cupru.

Activarea mai poate avea loc folosind reactivi ce dizolvă hidroxizii sau reactivii ce împiedică fixarea lor pe minerale (silicatul de sodiu, amoniacul).

Amoniacul poate fi folosit drept solubilizant al hidroxizilor de zinc, îmbunătățind activarea blendei cu sulfat de cupru. Sub acțiunea amoniacului are loc reacția:



$$CuSO_4 + 4\,NH_4OH \rightarrow Cu(NH_3)_4SO_4 + H_2O$$

Ionul $Cu(NH_3)_4^{2+}$ este un bun activant al blendei și contrar sulfatului de cupru nu se precipită la pH ridicat. Flotația piritei, depresată cu var, de asemenea poate fi activată prin dozarea amoniacului. Prezența amoniacului peptizează șlamurile și curăță suprafețele de oxizi datorită formării complecșilor amoniacali solubili.

Silicatul de sodiu în cantități reduse are acțiune activantă îmbunătățind adeziunea particulelor la bula de aer pe seama peptizării șlamurilor sau legînd cationii din tulbureală sub forma unor compuși greu solubili, favorizînd astfel acțiunea colectorului.

Oxigenul. Multe minerale sub influența oxigenului își schimbă flotabilitatea. S-a demonstrat că mineralele sulfurice în atmosferă de azot nu flotează. La acțiunea oxigenului, flotabilitatea sulfurilor pentru început crește iar apoi scade. Un fenomen asemănător se observă și la flotația sulfurilor din tulbureli cu conținut diferit de oxigen. După cum s-a menționat, pentru a facilita acțiunea colectoare a xantogenaților este necesară acțiunea de scurtă durată a oxigenului pentru formarea ionilor SO_4^{2-}, deoarece ionul de sulf nu poate fi înlocuit de ionul de xantogenat. La o acțiune mai în-

delungată oxigenul acționează profund și produsele de reacție a xantogenatului cu pelicula oxidată de pe mineral se exfoliază. De aceea, oxidarea îndelungată conduce la risipă de colector și împiedică flotația.

Sulfurile acționează diferit cu oxigenul. Pirita și în special pirotina, acționează rapid, calcopirita mai încet. De aceea atunci cînd conținutul de pirotină este ridicat, aceasta adsoarbe oxigenul și oxidarea restului sulfurilor decurge încet, fapt pentru care este recomandată aerația tulburelii înainte de flotație.

În condițiile obișnuite conținutul de oxigen din tulbureală este suficient pentru oxidarea superficială a sulfurilor, însă cantitatea de oxigen din tulbureală trebuie controlată deoarece de conținutul de oxigen depinde flotabilitatea mineralelor.

În condițiile flotației și în special la măcinare, are loc un proces de oxidare electrochimică, potențialul redox determinînd viteza de oxidare a sulfurilor sau viteza de reducere a oxizilor la suprafața lor.

Pe măsura creșterii duratei contactului mineralelor cu faza lichidă crește diferența dintre potențialul electrochimic al suprafeței minerale și valoarea potențialului redox al fazei lichide a tulburelii de flotație. Astfel în cazul unui minereu cuprifer sulfuric la evacuarea morii diferența era 0,155 V, iar la sfîrșitul flotației 0,213 V. Creșterea diferenței dintre valoarea potențialului suprafeței mineralului și a fazei lichide duce la creșterea vitezei de oxidare a suprafeței mineralului [100].

Prima etapă a oxidării ionilor sulfurici la suprafața mineralului o constituie formarea sulfului elementar ce posedă o activitate de flotație ridicată. De aceea acoperirea suprafeței mineralului cu sulf elementar duce la creșterea extracției.

Condițiile formării la suprafața mineralelor a sulfului elementar sînt diferite, diferența exprimată în principal prin valorile optime ale potențialului electrochimic al suprafeței mineralelor și a potențialului redox al fazei lichide a tulburelii de flotație, necesare pentru realizarea extracției maxime a metalelor.

Oxidarea sulfurilor este un proces cinetic și compoziția compușilor superficiali nu o putem trata de pe poziția formării compușilor finali în conformitate cu metoda termodinamicii clasice. La adsorbția oxigenului, avînd în vedere că oxidarea sulfului în rețeaua mineralului necesită consum energetic mare, în primul rînd va decurge reacția de oxidare a xantatului și ionului de sulf la suprafața mineralului. De aici — pentru flotația sulfurilor cu colectori sulfhidrici nu este obligatorie oxidarea suprafeței mineralului, sulfura și flotabilitatea în prezența oxigenului poate fi asigurată de oxidarea colectorului. Atunci cînd lipsește ori este insuficient reducătorul, în tulbureală se crează condiții pentru oxidarea metalului și sulfului din rețeaua mineralului.

Gradul optim de oxidare a reducătorilor și a sulfurii este determinat de stadiul formării sulfului elementar, acesta favorizînd hidrofobitatea suprafeței, respectiv flotația. Valoarea optimă a potențialului redox se poate obține prin alegerea consumului de reducători ori schimbînd aerarea tulburelii în mașinile de flotație. El reflectă raportul concentrației oxigenului și reducătorilor în tulbureală, iar concentrația oxigenului la rîndul său determină viteza de oxidare a ionilor xantat și ionului de sulf [99].

Pentru crearea condițiilor de formare a sulfului elementar la suprafața mineralelor și deci pentru creșterea pe această bază a flotabilității lor s-a recomandat o serie de proceduri.

1. *Oxidarea selectivă a ionilor de sulf la suprafața nou formată ori proaspăt curățată a mineralelor sulfurice.* Deosebirea vitezei de oxidare a mineralelor va apare mai pronunțată pe măsură ce este mai mare cantitatea ionilor de sulf pe suprafața mineralelor. Flotarea selectivă a mineralelor în prezența sulfurii ori sulfhidratului de sodiu are loc la un raport determinat al concentrației reziduale a ionilor sulfid și a concentrației reziduale de xantogenat. Posibilitatea menținerii concentrației reziduale necesare a ionilor sulfid în procesul flotației este determinată în principal de capacitatea absorbției lui de către tulbureală. Reglarea pe această cale a procesului de oxidare a mineralelor a permis separarea succesivă a mineralelor sulfurice în prezența sulfurii de sodiu în ordinea pirită, galenă, calcopirită, blendă, ceea ce în comparație cu schema flotației colectiv-selective a condus la extracții de metal mai mari și la calități mai bune ale concentratelor, o asemenea succesiune de separare fiind recomandată în situația cînd dimensiunile concreșterilor reciproce dintre mineralele utile și gangă sînt asemănătoare și gradul de măcinare ales pentru minereu corespunde dimensiunii concreșterilor.

2. *Reducerea selectivă a sulfului oxidat de la suprafața mineralelor* recomandată în situația cînd suprafața minerală a fost supusă oxidării în zăcămînt ori s-a aflat timp îndelungat în contact cu faza lichidă (situația concentratelor colective), la care dozarea sulfurii de sodiu trebuie să favorizeze reducerea selectivă ori înlocuirea compușilor oxidați prin ioni de sulf, cu desorbția concomitentă a reactivilor anterior fixați în cazul concentratelor colective. Concentratul colectiv se remacină în mediu de sulfură de sodiu, păstrînd la ieșirea din moară o concentrație reziduală a ionilor sulfid de 10 ori mai mari decît la flotația selectivă directă în prezența sulfurii de sodiu. Ordinea de separare în produsul spumă a mineralelor este similară ca la flotația din minereu — galenă, calcopirită, blendă.

3. *Conducerea procesului de flotație a mineralelor sulfurice după valor-optime ale potențialelor redox al tulburelii și electrochimic al suprafeței mi-neralelor* prin tratarea inițială a mineralelor cu sulfură de sodiu, în scopul formării sulfului elementar și menținerea stabilă a valorii potențialului redox al reacțiilor chimice din faza lichidă, dozînd reactivi regulatori reducători (sulfit de sodiu, tiosulfat de sodiu, amestecul lor), precum și unele substanțe tensioactive ce împiedică difuzia oxigenului către suprafața mineralelor.

4. *Prevenirea, frînarea și lichidarea urmărilor oxidării excesive a mineralelor sulfurice* prin crearea condițiilor ce să asigure existența sulfului elementar la suprafața mineralelor, respectiv mediu slab alcalin și valori ale potențialului electrochimic de la 0 la 30 V.

Cum la majoritatea minereurilor polimetalice valorile potențialului sînt mai mari, pentru reducere se iau măsuri ca: măcinarea mai grobă pentru a reduce oxidarea în exces, urmată de deșlămare înainte de remăcinare, reducerea duratei de menținere a mineralelor în mediu lichid, ce se realizează prin tratarea separată a produselor intermediare, evitarea flotației în celule adînci pentru a asigura un contact minim al mineralelor sulfurice cu faza lichidă în scopul reducerii oxidării. Reducerea sarcinii de recirculație în operațiile de măcinare-clasare, evitarea supramăcinării de asemenea reduce oxidarea excesivă a mineralelor sulfurice. Aceasta se realizează la turații mai reduse ale morilor și cu încărcătură de bile mai redusă.

Autoactivarea poate fi și naturală, ea are loc în zăcămînt ca urmare a trecerii ionilor de la un mineral la altul prin intermediul apei. Asemenea activare are loc la blendă cu ioni de cupru rezultați la oxidarea mineralelor cuprifere.

Autoactivarea blendei îngreunează separarea ei de mineralele cuprifere prin flotație.

7.3. Depresanți și acțiunea depresantă a reactivilor modificatori

Depresanții au un rol deosebit în flotația mineralelor. Depresarea este procesul ce împiedică sau exclude formarea peliculei de colector pe suprafața mineralelor. De exemplu, oxidarea mineralelor sulfurice sau formarea pe suprafața lor a unor compuși cu legături ionice duce nu numai la o intensivă hidratare ci și la o pasivare a suprafeței. În acest caz, acțiunea ionilor de xantogenat este împiedicată.

Flotația mineralului poate fi împiedicată și atunci cînd densitatea peliculei de colector nu este afectată.

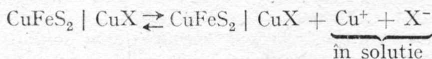
Folosirea depresanților permite să se amplifice selectivitatea acțiunii colectorilor în procesul de separare a mineralelor din aceeași clasă (de exemplu sulfurile).

Acțiunea depresanților [95] în principal constă dintr-o serie de forme de acționare.

a. *Solubilizarea peliculei de colector de pe suprafața mineralului și crearea unor condiții ce împiedică formarea unor asemenea pelicule.* O asemenea acțiune are loc în cazul depresării cu cianură a sulfurilor de cupru (calcopirită, covelină sau calcozină).

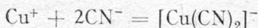
Cînd în tulbureală este prezent xantogenatul, la suprafața sulfurilor de cupru se formează o peliculă de xantogenat de cupru monovalent CuX (unde X este ionul de xantogenat $ROCSS^-$).

În apă această peliculă se solubilizează și de aceea soluția va conține ioni Cu^+, X^-.



$$CuFeS_2 \mid CuX \rightleftarrows CuFeS_2 \mid CuX + \underbrace{Cu^+ + X^-}_{\text{în soluție}}$$

La dozarea cianurii de sodiu sau potasiu, ionii de cupru acționează formînd ioni complecși slab disociabili.



$$Cu^+ + 2CN^- = [Cu(CN)_2]^-$$

La un exces de ioni CN^-, ionii de cupru tot timpul vor forma ioni complecși $[Cu(CN)_2]^-$ care la concentrații de CN^- ridicate nu disociază. De aceea reacția va decurge practic pînă la solubilizarea totală a peliculei de xantogenat de cupru.

După solubilizarea xantogenatului de cupru are loc și solubilizarea sulfurilor secundare de cupru.

Pentru a preîntîmpina activarea cuarțului sub acțiunea cationilor de calciu, la flotarea cu acizi grași este sufient să se adauge anioni de acid fosforic (hexametafosfați) sau de acid silicic (silicat de sodiu) care formează cu cationul de calciu combinații greu solubile. După capacitatea de precipitare a cationilor polivalenți, sărurile se succed în ordinea: $NaF >$ $> Na_3PO_4 > Na_2CO_3 > Na_2SiO_3$.

Depresantul poate dezactiva suprafața granulelor minerale antrenînd de pe suprafață în soluție (uneori sub formă de complecși) ionul care intensifică adsorbția colectorului.

Astfel, depresarea blendei sau a mineralelor de cupru s-ar putea explica prin dizolvarea sulfurii de cupru de pe suprafața granulelor minerale, deoarece la excesul de cianură se formează $Cu(CN)_4$ care trece în soluție.

Dacă afinitatea de adsorbție a rețelei mineralului față de ionui de depresant este mai mare decît față de ionii sau moleculele de colector, pe suprafața mineralului se formează o peliculă de adsorbție constituită din depresant care preîntîmpină adsorbția colectorului și intensifică umectabilitatea mineralului.

Dezactivarea suprafeței mineralului raportată la colector, prin dizolvarea ori schimbarea naturii chimice a centrilor activi de fixare a colectorilor, are o mare importanță pentru sulfuri de cupru, plumb, zinc, mercur și parțial pentru oxizi și silicați (cuarț, albit, microclin, columbit etc.) Fixarea colectorului pe sulfuri este posibilă păstrîndu-se structura slab oxidată ori neoxidată a acestora.

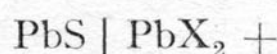
Prin dizolvarea centrilor activi are loc depresarea cu cianură a mineralelor de zinc, depresarea cu acizi a cuarțului ș.a.

Tot astfel acționează depresanții ce modifică suprafața mineralului formînd compuși ce nu adsorb colectorul, ori sînt slab legați cu suprafața, exfoliindu-se după reacția cu colectorul.

Acest fenomen se constată la oxidarea excesivă a suprafeței mineralelor de sulfuri sub acțiunea oxigenului din apă, a permanganatului, bicromatului etc.

Mecanismul adsorbției ionilor de depresant este același ca și cel al anionilor de colector — adsorbția de schimb și chemosorbția. La flotarea cu colectori anionici, ionii depresanți concurenți pot fi numai anioni. Pentru reactivii cationici rolul de depresanți este jucat de cationi, în primul rînd trivalenți și bivalenți. Cationii de fier și aluminiu joacă rol de depresanți la flotarea cuarțului cu ajutorul unui colector cationic.

b. *Inlăturarea ionilor de colector de către ionii depresantului ce formează cu ionii mineralului compuși hidrofili greu solubili.* Ca urmare a hidrofilității compusului superficial, mineralul încetează să mai floteze. Exemplu pentru acest mecanism de acționare este depresarea galenei de către alcalii, cînd are loc înlăturarea ionilor de xantogenat de către ionii de hidroxil, urmată de formarea sulfidohidratului de plumb la suprafața galenei.





$$PbS \mid PbX_2 + 2OH^- \rightarrow PbS \mid Pb(OH)_2 + 2X^-$$

La concentrațiile obișnuite de xantogenat, această reacție decurge la pH peste 10,5 cînd hidroxidul de plumb format împiedică flotația.

Același mecanism are loc la depresarea galenei și altor sulfuri cu sulfură de sodiu (fig. 7.3).

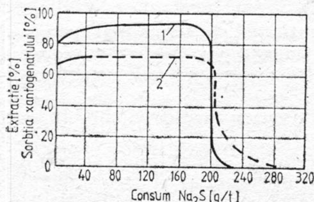


Fig. 7.3. Depresarea galenei prin reducerea sorbției colectorului *1* — extracție; 2 — sorbție.

Sub acțiunea sulfurii de sodiu are loc înlocuirea ionilor de xantogenat de către ionii de sulf.



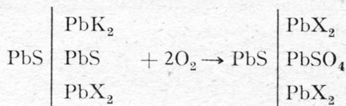
$$PbS \mid PbX_2 + S^{2-} \rightarrow PbS \mid PbS + 2X^-$$

Asemănător are loc înlăturarea ionilor oleat de pe suprafața mineralelor ce conțin calciu sub influența silicatului de sodiu, sodei etc.

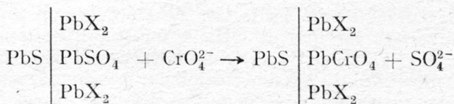
c. *Formarea la suprafața mineralului a unei pelicule hidrofile fără înlăturarea colectorului.* Ca urmare a neomogenității suprafeței mineralelor colectorii se fixează neomogen, unele sectoare se acoperă dens, altele fie că nu se acoperă fie că se acoperă mai puțin dens. Pe sectoarele neocupate de colector, depresantul poate acționa cu mineralul formînd combinații superficiale hidrofile.

Exemplul unui asemenea mecanism poate fi depresarea galenei cu bicromat de potasiu (fig. 7.4).

Bicromatul de potasiu este oxidant, iar cromatul de plumb este slab solubil. La oxidarea galenei pe suprafață se formează sulfidosulfat de plumb, iar ionii SO_4^{2-} pot fi înlocuiți de cromat ioni.



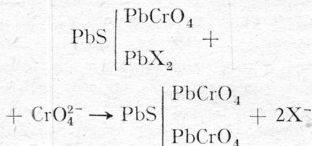
$$PbS \left| \begin{matrix} PbK_2 \\ PbS \\ PbX_2 \end{matrix} \right. + 2O_2 \rightarrow PbS \left| \begin{matrix} PbX_2 \\ PbSO_4 \\ PbX_2 \end{matrix} \right.$$



$$PbS \left| \begin{matrix} PbX_2 \\ PbSO_4 \\ PbX_2 \end{matrix} \right. + CrO_4^{2-} \rightarrow PbS \left| \begin{matrix} PbX_2 \\ PbCrO_4 \\ PbX_2 \end{matrix} \right. + SO_4^{2-}$$

Astfel, pe sectoarele neacoperite de colector în locul unei suprafețe mai puțin hidrofile se formează o suprafață hidrofilă de cromat de plumb, care mărește hidrofilitarea fără înlăturarea colectorului.

La o concentrație mai ridicată de cromat ioni, aceștia pot înlătura ionii de xantogenat. În acest caz al treilea mecanism de depresare trece în al doilea.



$$PbS \left| \begin{matrix} PbCrO_4 \\ PbX_2 \end{matrix} \right. + CrO_4^{2-} \rightarrow PbS \left| \begin{matrix} PbCrO_4 \\ PbCrO_4 \end{matrix} \right. + 2X^-$$

Asemănător, în prezența colectorului de tipul aminei, are loc depresarea flotației silvinitului de către depresanți orgnici.

d. *Formarea la suprafața mineralului a unei pelicule hidrofile coloidale.* Particulele coloidale au dimensiuni mult mai mari decît cele ale moleculelor colectorilor. De aceea, acestea fixîndu-se pe sec-

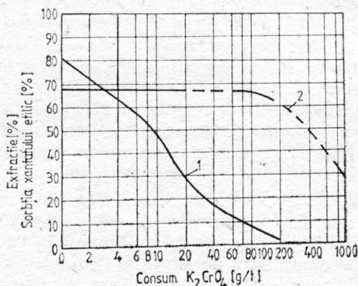


Fig. 7.4. Depresarea galenei cu cromat de potasiu în prezența etil xantogenatului de potasiu 50 g/t: *1* — extracție; *2* — sorbție.

toarele libere ale mineralului vor împiedica contactul stratului de colector cu bula de aer, împiedicînd astfel flotația. Depresarea efectuată sub acțiunea micelelor și particulelor coloidale prezintă o mare importanță deoarece minereurile provenite din zonele de oxidare conțin adeseori o cantitate considerabilă de șlamuri. În afară de acestea, coloizii se formează în tulbureală datorită reacției sărurilor solubile cu reactivul cît și datorită reactivilor înșăși. Astfel, sărurile de fier bivalent și zinc formează sub acțiunea alcaliilor precipitate coloidale — hidrații. La reacția cu cianură, la un consum mic al acesteia, se formează precipitate coloidale de cianuri de fier, zinc etc.

La depresarea blendei cu sulfat de zinc în mediu alcalin, format de sodă, se formează precipitat de carbonat de zinc ce se lipește de particulele de blendă.



$$2\,Zn^{2+} + CO_3^{2-} + 2\,OH^- = ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$$

S-a stabilit că acțiune depresantă au numai precipitatele fine criptocristaline, cum este de exemplu cea a carbonatului de zinc.

La amestecarea sulfatului de zinc cu hidroxidul de sodiu se formează precipitat de hidroxid de zinc cu granulație mai mare ce nu posedă acțiune depresantă.

Efectul unuia dintre depresanții cei mai răspîndiți — silicatul de sodiu — este legat într-o mare măsură de adsorbția micelelor coloidale. Uneori acțiunea depresantă a silicatului de sodiu este amplificată prin acidularea acestuia.

Precipitatele coloidale ale hidraților de zinc, fier și aluminiu ș.a. pot adsorbi pe suprafața lor ioni de OH^-, CN^- etc., în funcție de condițiile formării lor. Acești ioni pot juca rol de elemente de legătură între micelă și suprafața mineralului. Aderarea coloizilor pe suprafața particulelor minerale poate avea aspectul unei coagulări obișnuite la scăderea potențialului electrocinetic și la trecerea prin punctul izoelectric al suprafețelor.

Șlamurile, care joacă un rol important în flotație, pot acționa la fel ca și particulele coloidale. Peptizarea legată de creșterea sarcinii particulelor sub acțiunea unui reactiv, micșorează depresarea sub acțiunea șlamurilor, în schimb coagularea generală accentuează această depresare. Șlamurile pot influența rezultatele flotației fără a acționa direct asupra suprafeței particulelor minerale. Fiind caracterizate printr-o suprafață cu un potențial de adsorbție ridicat, șlamurile micșorează concentrația de reactivi în soluție (inclusiv și concentrația colectorului).

e. *Legarea de către ionul de depresant a ionilor de colector, transformarea lor în produși slabi activi și micșorarea concentrației lor din soluție.* Astfel, la efectuarea flotației cu acizi grași într-o apă dură, în care se găsesc ionii de calciu și magneziu care formează săpunuri greu solubile cu acizi grași, flotația este îngreunată. În mod analog, excesul de activant duce la creșterea consumului de colector, adică activantul se transformă în depresant. Fixînd colectorul, el micșorează flotabilitatea, la consumuri mici ale colectorului.

f. *Intensificarea de către ionul de depresant a adsorbției altui depresant.* Astfel, adăugarea în tulbureală a cationului Zn^{2+} determină adsorbția lui predominantă pe suprafața blendei, ceea ce ușurează adsorbția ionilor OH^-, CN^- etc. adăugați mai tîrziu. Pentru depresarea piritei cu cianură se crează astfel de condiții, încît în tulbureală (deci și pe suprafața piritei) să se găsească ionii de fier bivalent, ceea ce intensifică depresarea piritei sub acțiunea cianurii.

g. *Schimbarea de către ionul de depresant a stării suprafeței bulelor de aer.* Pe bule, în anumite condiții, se adsoarbe o peliculă densă de compuși coloidali, frecvent produși ai reacțiilor chimice ce decurg în faza lichidă. Această fixare ecranizează suprafața bulelor, pelicula împiedică aderarea particulei minerale la bula de aer.

h. *Legarea de către ionul de depresant a ionilor activanți din soluție și transformarea lor în compuși insolubili,* ceea ce reduce numărul de centri activi de fixare a colectorului la suprafața mineralelor. Astfel, acționează cianura legînd ionii de cupru, care ar putea activa blenda precum și polifosfații ce complexează ionii de calciu care ar putea activa cuarțul și alți silicați.

Pe lîngă depresarea cu ajutorul reactivilor depresanți, poate avea loc și fenomenul de autodepresare cum este cazul minereurilor sulfuroase cînd oxidarea sub acțiunea oxigenului din aer modifică proprietățile superficiale ale minereurilor reducînd flotabilitatea datorită formării unor pelicule hidrofile.

Condițiile în care acționează depresanții. Acțiunea depresantă a reactivilor modificatori este în funcție de tipul colectorului utilizat și de compoziția ionică a tulburelii.

Reactivul ce este depresant în cazul colectorului anionic, în majoritatea cazurilor, nu este depresant dacă folosim colector cationic.

Pe măsura creșterii concentrației reactivului colector, acțiunea depresantă scade și invers.

Acțiunea depresantă este în funcție de conținutul ionilor de hidrogen și hidroxil (pH-ul tulburelii), aceasta deoarece majoritatea depresanților hidrolizează și activitatea lor este în funcție de *p*H-ul tulburelii (exemplu: cianura de sodiu, sulfura de sodiu, silicatul de sodiu etc.).

Asupra unor minerale înseși ionii hidroxil au acțiune depresantă, spre exemplu ionii hidroxil depresează mineralele ce conțin metale ale căror hidroxizi sînt greu solubili.

În acest caz, ionii hidroxil sînt capabili să înlăture ionii de colector de la suprafața mineralelor. Ionii hidroxil depresează mineralele ce conțin fier datorită solubilității reduse a hidroxizilor de fier.

La concentrația dată a colectorului anionic, pentru mineralele sulfurice există o valoare critică de *p*H a tulburelii peste care începe depresarea, datorită înlocuirii în stratul superficial al ionilor de colector de către ionii de hidroxil, *p*H critic ce depinde de tipul de colector, concentrația lui, temperatură.

Valoarea critică a *p*H-ului este determinată de relația:

$$\frac{X^-}{OH^-} = K$$

în care: K este valoarea constantă la o temperatură dată;
X^- — concentrația ionilor de xantogenat;
OH^- — concentrația ionilor hidroxil.

De aici rezultă că flotația este posibilă dacă:

$$\frac{X^-}{OH^-} > K \text{ și lipsește dacă } \frac{X^-}{OH^-} < K$$

Valorile pH-ului critic pentru sulfuri la concentrația xantogenatului etilic de potasiu 25 mg/l și temperatură ambiantă

Denumirea mineralului	pH critic
Blendă neactivată*)	—
Pirotină $Fe_n S_{n+1}$ (n = 5—11)	6
Arsenopirită, FeAsS	8,4
Galenă, PbS	10,4
Pirită, FeS_2	10,5
Marcasit, FeS_2	11,0
Calcopirită, $CuFeS_2$	11,8
Covelină, CuS	13,2
Blendă activată	13,3
Calcozină	14,0

*) bula de aer nu aderă la orice valoare a pH-ului.

Valorile pH-ului critic, determinat după metoda „unghiului de contact nul", sînt prezentate în tabelul 7.1. După această metodă, prin creșterea treptată a alcalinității, se determină acea valoare pH la care unghiul de contact format de bula de aer și mineralul șlefuit, în soluție de xantogenat, are valoare nulă. În această situație, bula de aer încetează să se fixeze pe mineral.

La creșterea concentrației colectorului în tulbureală, de 10 ori, valoarea critică a pH-ului crește de 0,9—1 ori, adică concentrația ionilor OH^- crește de 10 ori, iar la creșterea concentrației colectorului de 5 ori concentrația ionilor OH^- crește de asemenea de 5 ori. Cu alte cuvinte, raportul concentrației ionilor OH^- și colectorul rămîne constant la diferite concentrații ale acestuia și este legat cu constanta de echilibru a reacției:



$$Me(OH)_2 + A^- = MeOHA + OH^-$$

Aceasta ne demonstrează caracterul chimic al fixării colectorilor anionici pe minerale în prezența ionilor hidroxil și permite să considerăm pH-ul critic ca un criteriu sigur de apreciere a acestor procese.

Ca *reactivi depresanți* se folosesc substanțe anorganice și organice.

a. **Depresanți anorganici** au principala pondere în consumul de reactivi depresanți.

Alcaliile depreseazä ușor mineralele ce conțin fier-pirită, arsenopirită, pentlandit, pirotină, hematit, limonit. Depresează, de asemenea, galena, iar la concentrații ridicate, toate sulfurile. Nu sînt depresate în mediu alcalin sulfurile secundare de cupru (calcozina, covelina), și blenda activată cu ioni de cupru. Drept depresanți, alcaliile se folosesc la separarea sulfurilor de cupru, de pirită, a blendei activate de pirită și a sulfurilor cuprului de pentlandit și pirotină.

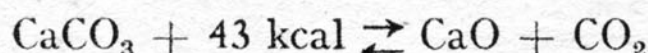
Alcaliile depresează înlăturînd ionii de xantogenat din stratul superficial de colector, ca de exemplu în cazul piritei. Dozaje reduse de sodă ac-

tivează pirita anterior depresată, ce se datorește probabil înlăturării ionilor hidroxil de către ionii carbonat.

Datorită neconcordanței dintre parametrii rețelei cristaline a piritei și cei ai carbonatului de fier, acesta se exfoliază curățind suprafața piritei de stratul hidrofil. Dozaje mari de sodă pot conduce la o depresare secundară datorită creșterii pH-ului.

Varul în apă formează hidroxid de calciu care disociază în ioni $Ca^{2+} + OH^-$.

Solubilitatea hidroxidului de calciu în apă la $t = 20°C$ este 1,2 g/l, de aceea folosind var la această temperatură se poate realiza o concentrație de ioni hidroxil corespunzătoare unui pH pînă la 12,6. La temperaturi mai joase solubilitatea $Ca(OH)_2$ crește, de aceea pH-ul crește. Varul se obține prin calcinarea calcarului care la temperaturi ridicate disociază:



$$CaCO_3 + 43 \text{ kcal} \rightleftarrows CaO + CO_2$$

În funcție de caracterul materiei prime, varul conține minim 60—85% CaO + MgO, iar ca reziduu 7—12 pînă la 12—25%, cantități mai mari de reziduu rezultînd la varul de tip dolomitic și mai reduse la calcarul cu conținut redus de magneziu.

La temperaturi reduse are loc procesul invers — combinarea varului cu bioxidul de carbon din aer. Datorită disocierii incomplete la calcinare, precum și a procesului invers ce decurge în timpul păstrării, activitatea varului este sub 100% și scade în timpul păstrării. Consumul de var depinde de gradul de oxidare a minereului, de activitatea reactivului și variază de la 0,5 la 8—10 kg/t. Pentru minereurile mai oxidate,consumul este mai ridicat deoarece la oxidarea sulfurilor se formează compuși ce acționează cu varul.

Hidroxidul de sodiu în soluții apoase disociază total la ioni Na^+ și OH^-. Valoarea pH-ului unei soluții 1% NaOH este egală cu cca. 13. Se obține în principal, prin electroliza soluțiilor, concentrate de clorură de sodiu. Se produce în stare solidă cu 92—96% NaOH și în stare lichidă cu 40—50% NaOH. Mai conține 0,6—3% CO_2, 1—4% NaCl ș.a. Hidroxidul de sodiu se folosește la flotația apatitului, bauxitei, grafitului, dolomitului, calaminei, sideritului și altor minerale. Tratarea prealabilă cu hidroxid de sodiu amplifică flotabilitatea turmalinei și berilului, iar feldspatul și brookitul se depresează.

Pentru unele minerale flotate cu oleat de sodiu sau acid oleic, hidroxidul de sodiu este agent de desorbție (fig. 7.5). La flotația monazitei, piroclorului și zirconului tratarea cu NaOH la $p\text{H} = 10 - 12$ are loc desorbția selectivă a colectorului, ceea ce permite separarea monazitei numai cu spumant (ulei de pin) deoarece colectorul s-a înlăturat practic total de pe piroclor și zircon, iar colectorul rămas pe monazită permite flotarea ei [103].

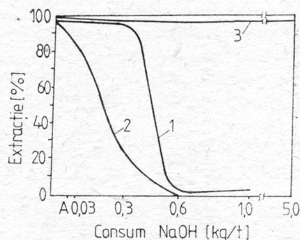


Fig. 7.5. Influența consumului hidroxidului de sodiu asupra desorbției oleatului de sodiu (consum 2205 g/t):
1 — piroclor; 2 — zircon; 3 — monazită.

Soda calcinată se produce în principal prin metoda amoniacală după reacția:



$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

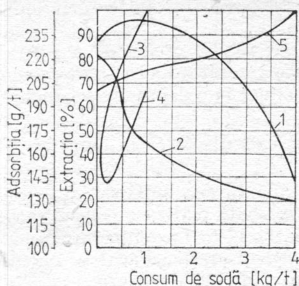


Fig. 7.6. Influența sodei calcinate asupra flotației mineralelor cu acid oleic: *1* — corund; *2* — zircon; *3* — fluorină; *4* — baritină; *5* — adsorbția oleatului pe corund (275 g/t).

Se produc mai multe sortimente de sodă: calcinată cu 72—81% Na_2CO_3 tehnică amoniacală cu 95% alcalii recalculate în Na_2CO_3, sau tehnică sub formă de cristale cu 50% alcalii recalculate în Na_2CO_3.

Fiind o sare a unui acid slab și baze tari, în soluții apoase hidrolizează alcalin. Limita maximă a *p*H-ului format de sodă este 10,5, de aceea soda ca depresant se folosește rar. Ea se folosește de obicei ca regulator de mediu și pentru precipitarea sărurilor de calciu.

Avînd acțiune depresantă redusă, la flotația cu acid oleic a corundului, zirconului, casiteritului și piroclorului, se dozează la flotația minereurilor cu fosforite, fluorină, șeelit, casiterit ș.a.

După cum rezultă din figura 7.6, soda activează flotația fluorinei probabil pe seama creșterii *p*H-ului mediului. Este posibilă însă și acțiunea independentă a ionilor CO_3^{2-} asupra flotației baritinei. Soda depresează flotația cu colectori cationici a piroclorului, zirconului. Soda se introduce frecvent la măcinare, ceea ce previne activarea mineralelor de gangă cu ioni de fier. Se folosește frecvent ca regulator de mediu la flotația galenei, molibdenitului, piritei, platinei, cobaltinei, cinabrului, bismutului, anglezitului, cerusitului. Are acțiune activantă asupra flotației piritei, oxizilor de fier.

Acțiunea alcaliilor (var, hidroxid de sodiu, sodă calcinată) asupra mineralelor sulfurice diferă, reactivii avînd influență specifică asupra flotației acestora. La alcalinizatea mediului de flotație a galenei, calcopiritei, piritei și blendei cu var și hidroxid de sodiu, potențialul de electrod cu schimbarea *p*H-ului practic nu variază.

În cazul sodei calcinate acest potențial diferă (fig. 7.7).

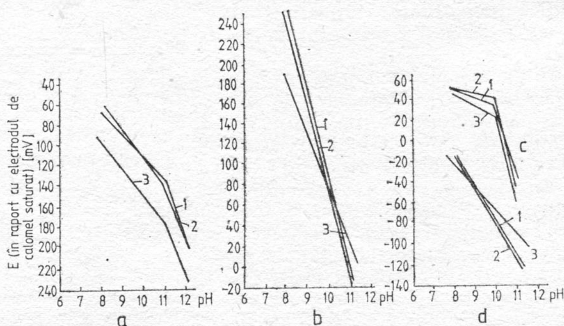


Fig. 7.7. Relația dintre potențialul de electrod și *p*H: *a* — galenă; *b* — calcopirită; *c* — blendă; *d* — pirită; *1* — mediu NaOH; *2* — $Ca(OH)_2$; *3* — Na_2CO_3.

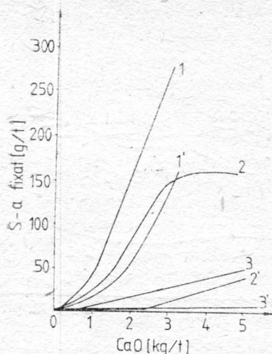


Fig. 7.8. Fixarea Ca^{45} pe mine-rale: *1, 1'* — calcopirită; *2, 2'* — pirită; *3,3'* — galenă; *1,2,3* — fără spălare; *1', 2', 3'* — cu spălare.

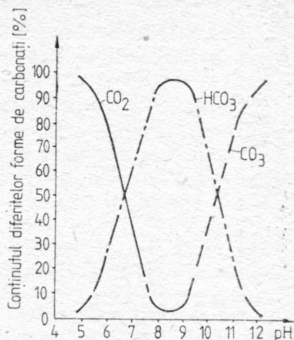


Fig. 7.9. Conținutul diferitelor forme de carbonați funcție de *p*H-ul soluției.

Diferența are loc în special pentru galenă. Această diferență probabil se datorește ionilor carbonat care concurează cu ionii hidroxil în acțiunea cu suprafața mineralelor.

Varul este un depresant specific pentru galenă și pirită, iar calcopirita și blenda păstrează capacitatea de flotație în mediu alcalin format de var, cu toate că adsorbția ionilor de calciu este mai mare pe calcopirită.

Din figura 7.8 rezultă că fixarea Ca^{45} pe minerale începe la consum peste 0,5 kg/t (*p*H = 9), fixarea avînd loc mai mult pe calcopirită și mai puțin pe galenă și pirită, cu toate că aceste ultime două minerale sînt depresate de var. De aici se poate trage concluzia că reducerea flotației mineralelor se datorește în principal hidroxizilor metalelor ce se formează pe minerale prin dozarea varului. Acești hidroxizi împiedică fixarea colectorilor pe minerale. Se exclude posibilitatea formării compușilor insolubili $CaCO_3$ și $CaSO_4$, deoarece acțiunea varului și hidroxidului de sodiu este similară, potențialul mineralelor în prezența acestor regulatori fiind similar. Dacă ionii de calciu ar fi reacționat cu suprafața mineralelor formînd combinații slab solubile, atunci acest proces chimic ar fi influențat valoarea potențialului de electrod. Trebuie menționat de asemenea că ionii de Ca^{45} se fixează doar la consum ridicat de var, fixare ce nu este stabilă pe pirită și galenă ceea ce denotă o fixare mecanică. Este probabilă doar formarea $CaSO_4$ pe pirită la *p*H peste 12.

Soda calcinată are acțiune specifică asupra galenei și piritei, aceste minerale avînd flotabilitate mai ridicată în mediu de sodă decît în mediu de var sau hidroxid de sodiu.

Această acțiune specifică permite să se concluzioneze că ionii carbonat, care amplifică flotabilitatea piritei și galenei, sînt înlăturați din soluție de către var sub forma $CaCO_3$ greu solubil

În conformitate cu existența diferitelor forme carbonate (fig. 7.9) la diferite valori ale *p*H-ului, formarea precipitatului și respectiv legarea ionilor CO_3^{2-} are loc la *p*H peste 8,4 (fig. 7.10).

Adsorbția ionilor carbonat de către minerale la diferite valori ale *p*H-ului (fig. 7.11) arată: 1) galena adsoarbe ioni carbonat la toate valorile

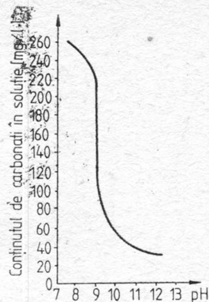


Fig. 7.10. Legarea ionilor de carbonat de ionii de calciu la diverse valori *p*H.

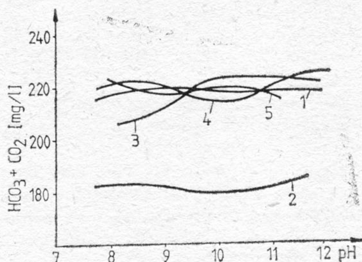


Fig. 7.11. Adsorbţia ionilor de carbonat pe minerale:

1 — conţinut de carbonat în soluţie; *2* — după agitare cu galenă; *3* — după agitare cu pirită; *4* — după agitare cu calcopirită; *5* — după agitare cu blendă.

*p*H-ului; 2) pirita adsoarbe ioni carbonat din tulbureli cu *p*H sub 9; 3) calcopirita şi blenda nu adsorb ionii carbonat; 4) ionii carbonat se adsorb de către acele minerale, a căror flotaţie este activată în mediu de sodă.

La flotaţia piritei, galenei, calcopiritei şi blendei la diferite valori ale *p*H-ului în mediu de sodă, var şi hidroxid de sodiu (fig. 7.12), rezultă că varul şi hidroxidul de sodiu acţionează similar, pe cînd în cazul folosirii sodei calcinate flotaţia galenei şi piritei este îmbunătăţită.

Din practica flotaţiei de asemenea este cunoscut că aceste minerale flotează bine în mediu de sodă calcinată şi sînt depresate de către var. Din comportarea mineralelor în mediu de sodă se poate lămuri diferenţa de flotabilitate a sulfurilor în mediu de var şi hidroxid de sodiu. În mediu de var se formează $CaCO_3$ greu solubil şi deci mineralele sulfurice nu pot acţiona cu ioni carbonat, fapt pentru care flotaţia este înrăutăţită.

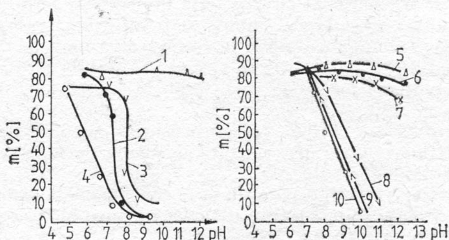


Fig. 7.12. Extracţia mineralelor în funcţie de *p*H:

Δv — alcalinitate formată de Na_2CO_3; ox — alcalinitate formată de CaO; Λσ — alcalinitate formată de NaOH; *1*, *2* — galenă; *3*, *4* — pirită; *5*, *6*, *7* — calcopirită; *8*, *9*, *10* — blendă.

În mediu de hidroxid de sodiu, ionii de carbonat sînt prezenţi în soluţie, pot acţiona cu mineralele, de aceea în cazul folosirii hidroxidului de sodiu extracţia mineralelor este mai mare în comparaţie cu mediul de var.

Bioxidul de sulf, acidul sulfuros şi sărurile lui. Se folosesc în fază industrială ca activanţi pentru mineralele de cupru-bornit, calcopirită (bioxidul de sulf, acidul sulfuros) şi ca depresanţi ai mineralelor de plumb la separarea concentratelor plumbo-cuproase. Folosirea acidului sulfuros şi bioxidului de sulf este uşurată de posibilitatea pregătirii lor la faţa locului prin prăjirea concentratelor piritoase.

Acidul sulfuros şi bioxidul de sulf au o largă folosire la uzinele de preparare din Canada şi Japonia [104] ca depresant al blendei şi piritei în procesul de separare a minereurilor de Cu-Zn ori Cu-Pb-Zn atît după schema de flotaţie directă cît şi după scheme colectiv-selective. La uzina Matagami, SO_2 se dozează la flotaţia primară a cuprului şi la reflotări. În moară se dozează în prealabil sodă calcinată. La uzina Matobi, SO_2 se dozează la separarea concentratului de Pb-Cu. Concentratul colectiv se condiţionează cu depresant pentru gangă, răşină de guar la $t = 55—60°C$, apoi la $t = 38°C$ se condiţionează cu SO_2 la $pH = 4$, după care are loc flotaţia cuprului. Pentru flotaţia plumbului se dozează var şi sodă la $pH = 7,5—8,5$.

La uzina Extoll, pentru depresarea galenei, blendei, piritei în tulbureală, înainte de flotarea cuprului, se dozează SO_2 pînă la $pH = 7,6$.

La uzina Fox, SO_2 se dozează pentru separarea piritei din concentratul de blendă. Tratarea cu SO_2 are loc concomitent cu încălzirea la 60°C, după care se flotează sulfurile de cupru şi pirită, iar blenda rămîne în produsul cameră.

La uzina Furutobe (Japonia), pentru depresarea blendei şi piritei tulbureala se tratează cu soluţie SO_2 pînă la $pH = 5,5—5,8$ după care se adaugă sulfat de zinc şi se flotează mineralele de Cu şi Pb dozînd amestec de xantat amilic şi etilic. De menţionat, că soluţia de SO_2 se amestecă cu soluţie 3% var şi se dozează la flotaţia primară sub formă de hidrosulfit de calciu.

Concentratul final de Cu-Pb se obţine prin retratare la $pH = 12—12,5$ (var).

Acţiunea depresantă a acidului sulfuros asupra mineralelor descreşte în ordinea: pirită — blendă — galenă — calcopirită. Acţiunea acidului sulfuros este mai slabă asupra galenei şi creşte asupra acesteia atunci cînd în tulbureală sînt prezenţi ioni de fier. Acţiunea depresantă a bioxidului de sulf împreună cu varul asupra blendei este optimă la $pH = 5,6—6$, varul se dozează la măcinare ($pH = 9,5—10$) şi apoi se dozează SO_2 la flotaţie pînă la $pH = 5,6—6,0$.

Pentru flotaţia blendei depresate este suficientă creşterea pH-ului de la 5,6 la 7—7,7 şi dozarea $CuSO_4$ ca activant [104].

La uzina San-Francisco (Mexic) se foloseşte tehnologia de separare prin depresarea galenei cu hidrosulfit de zinc, amidon, var şi acid sulfuros trecut în prealabil prin şpan de fier. În URSS se aplică tehnologia cu sulfit sau tiosulfat de sodiu şi sulfat feros. Rolul fierului în procesul de separare rezidă din faptul că acidul sulfuros (la $pH = 4$) depresează numai blendele feruginoase, pe cînd blendele fără fier nu se depresează.

Amestecul de sulfit de sodiu cu sulfat feros depresează blenda, pirita și nu depresează calcopirita, covelina, fapt pentru care poate fi folosit la separarea sulfurilor de zinc și fier. În interval redus de pH (5,5—6,2) acest amestec depresează galena, fapt pentru care poate fi folosit la separarea calcopiritei de galenă. În cazul cînd minereul conține sulfuri secundare de cupru, prezența ionilor de cupru în tulbureală activează galena, blenda, pirita și îngreunează separarea. În acest caz, depresarea stabilă a galenei se realizează la $pH = 5$, format de $FeCl_3$ și $FeSO_4$ urmată de dozarea $Na_2S_2O_3$.

Folosirea $FeCl_3$ împreună cu alți depresanți poate concura cu metodele ce folosesc cianură în cazul condițiilor dificile — conținut ridicat de sulfuri secundare și cupru oxidat în minereu.

S-a constatat că depresarea galenei în procesnl de separare a concentratelor plumbo-cuproase este mai eficientă dacă tiosulfatul se dozează în amestec cu sulfatul de aluminiu la consumuri de 0,5 kg/t $Na_2S_2O_3$ și 1,5—2 kg/t $Al_2(SO_4)_3$. Amestecul sulfit de sodiu cu sulfat de cupru depresează calcopirita și se folosește cu succes la separarea molibdenitului de calcopirită.

Consumul sulfitului de sodiu și sulfatului feros la separarea concentratelor plumbo-cuproase este 1 kg/t și respectiv 2 kg/t.

Mecanismul depresării sulfurilor cu amestec de sulfit de sodiu și sulfat feros încă nu este suficient lămurit. Se consideră că:

— depresarea galenei are loc ca urmare a fixării pe mineral a precipitatelor formate din hidroxid feros și feric;

— acțiunea depresantă se datorește formării ionilor complecși disulfitofertici și sulfitsulfatoferitici;

— acțiunea depresantă se datorește adsorbției oxigenului din tulbureală datorită oxidării ionilor sulfit la sulfat.

După cercetările lui *V.A. Konev* [105] galena, blenda, pirita și calcopirita adsorb ionii de sulfit și de fier, sorbția sulfit ionului fiind mai mare pe calcopirită. Cu toate acestea, calcopirita nu este depresată, pe cînd galena, blenda și pirita sînt depresate datorită adsorbției anionilor disulfitoferitici $[Fe(SO_3)_2]^{2-}$ și sulfitosulfatoferitici $[FeSO_3SO_4]^{2-}$.

Acești anioni se fixează și pe calcopirită, covelină, însă anionii sînt oxidați de cationul de cupru după reacția:



$$2Cu^{2+} + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2Cu^+ + SO_4^{2-} + H_2O$$

Această ipoteză a fost verificată prin determinarea potențialului redox și a pH-ului soluției disulfitoferitului la adăugarea în soluție a mineralelor.

După cum rezultă din figura 7.13, pulberea de calcopirită schimbă potențialul redox al soluției de disulfitoferit, pe cînd galena, blenda și alte minerale nu schimbă potențialul.

Deoarece reacția de oxidare a ionilor sulfit de către ionii de cupru decurge cu consum de ioni OH^-, în momentul introducerii calcopiritei în soluție pe lîngă schimbarea potențialului, are loc și schimbarea pH-ului soluției (fig. 7.14).

Aceleași rezultate se obțin prin introducerea mineralelor în soluție de sulfitosulfatoferit.

La separarea molibdenitei de calcopirită, prin depresarea calcopiritei cu amestec de sulfit de sodiu și sulfat de cupru, hidrofilizarea suprafeței are loc probabil ca urmare a sorbției combinației complexe de sulfit de cupru $Na_3[CuSO_3(OH)_2]$.

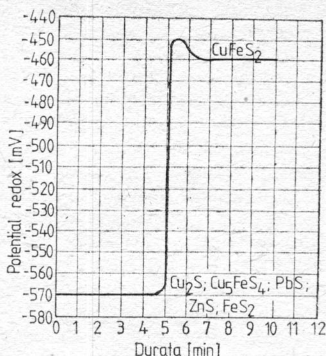


Fig. 7.13. Variația potențialului redox a soluției de disulfitoferit (II) în momentul introducerii mineralelor în soluție.

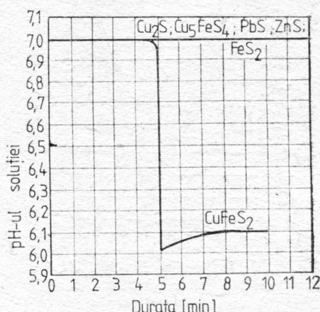


Fig. 7.14. Schimbarea *p*H soluției de disulfitoferit (II) la introducerea diferitelor minerale.

Sulfitul de sodiu se folosește frecvent în flotația minereurilor polimetalice ca depresant al blendei în consumuri de cîteva sute de grame la tonă.

De exemplu, la uzina San Iosef (SUA) prin înlocuirea sulfatului de zinc și a cianurii de sodiu cu sulfit de sodiu, conținutul de zinc în concentratul de plumb s-a redus de la 6,5—7% la 4—4,5%, iar excesul de Na_2SO_3 nu a depresat galena.

În soluții apoase sulfitul de sodiu se hidrolizează formînd H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}, a căror concentrație depinde de *p*H-ul tulburelii.

Sulfitul de sodiu se oxidează ușor, viteza de oxidare fiind funcție de *p*H. Stabilitatea cea mai mare a sulfitului, în cazul aerației, este la *p*H = 4—5 și la *p*H = 10, stabilitatea cea mai mică la *p*H = 7 și 2.

În mediu puternic acid disociația acidului sulfuros practic nu are loc și în soluție găsim H_2SO_3. Conținutul maxim de ioni HSO_3^- se află în soluție la *p*H = 4,5.

Cantitatea de ioni SO_3^{2-} crește de la *p*H = 5, ajungînd maximă la *p*H = 10, deoarece în mediu puternic alcalin hidroliza sulfitului de sodiu nu are loc.

La *p*H = 7 în soluție găsim cantități aproape egale de ioni HSO_3^- și SO_3^{2-}.

Suprafața mineralelor sulfurice oxidate în prealabil, sub acțiunea sulfitului de sodiu, se reduce cel mai bine la *p*H = 7. Gradul de oxidare a suprafeței mineralelor sulfurice se reflectă asupra schimbării potențialului mineralelor după dozarea xantogenatului.

Prin tratarea galenei, bornitului și calcopiritei cu sulfit de sodiu, potențialul crește în sens negativ, creșterea valorii negative fiind mai mare la calcopirită datorită acțiunii catalitice a ionilor de cupru așezați în colțurile rețelei calcopiritei (fig. 7.15).

Diferența cea mai mare de potențial se înregistrează la *p*H = 7, adică atunci cînd are loc oxidarea maximă a ionilor sulfit în ioni sulfat, respectiv, cea mai redusă stabilitate a sulfitului de sodiu.

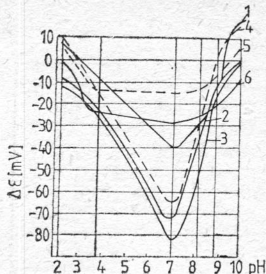


Fig. 7.15. Influența Na_2SO_3 ($1{,}6 \cdot 10^{-3}$ moli/l) și xantatului butilic (5 mg/l) asupra potențialului:
1, 2, 3 — schimbarea potențialului galenei, bornitului și calcopiritei la dozarea Na_2SO_3; *4, 5, 6* — schimbarea potențialului după dozarea și a xantatului.

Pentru reducerea suprafeței oxidate a calcopiritei este necesar un consum mai mare de sulfit de sodiu decît pentru galenă și bornit. La suprafețele reduse (refăcute) de sulfură, adsorbția xantogenatului nu are loc, deci pe suprafața galenei și bornitului nu trebuie să se fixeze colector.

Studiul asupra formării și stabilității ionilor cu conținut de sulf, formați în mediu lichid în funcție de *p*H, și durata de condiționare a Na_2S și altor modificatori sulfoxidici au arătat că:

— la *p*H = 4—6 cel mai stabil este ionul bisulfit care trimite în soluție modificatori ca: sulfit de sodiu, bisulfit de sodiu ori amoniu și bioxid de sulf;

— la *p*H > 6—7 acțiune reducătoare puternică prezintă ionul sulfit, rezultat din aceiași compuși;

— la *p*H > 10 cei mai stabili sînt ionul sulfid S^{2-} și ionul tiosulfat $S_2O_3^{2-}$ ce se formează cînd se dozează sulfura de sodiu (cînd se dozează tiosulfat de sodiu ionul tiosulfat exista într-un diapazon larg de *p*H = 6—10,5).

Rezultă că la folosirea modificatorilor ce conțin sulf (Na_2S, SO_2, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, H_2SO_3, NH_4HSO_3, $Na_2S_2O_4$) acțiunea lor în sistemul de flotație va depinde în primul rînd de valoarea *p*H-ului ce determină stabilitatea anionilor și acțiunea acestora cu componenții tulburelii de flotație [106].

Studiul flotației piritei în prezența modificatorilor arată că majoritatea lor o depresează puternic la *p*H > 8, iar la *p*H < 8 flotabilitatea piritei depinde de concentrația unuia ori altuia dintre ionii depresanți, trimiși în soluție de unul sau altul dintre modificatori. După acțiunea depresantă asupra piritei ordinea modificatorilor este:

— la *p*H = 5; $S_2O_4^{2-} < S_2O_3^{2-} < SO_3^{2-} < HSO_3^- < SO_2$;

— la *p*H = 7; $(SO_2 < (HSO_3^-, S_2O_3^{2-}) < S_2O_4^{2-} < SO_3^{2-}$.

Depresarea totală a piritei fără modificatori are loc la *p*H = 12. Acțiunea depresantă a modificatorilor asupra blendei la *p*H = 10 descrește astfel: $S^{2-} > HSO_3^- > SO_2 > S_2O_4^{2-} > SO_3^{2-} > S_2O_3^{2-}$.

Controlul acțiunii modificatorilor pe un minereu de Cu-Zn a arătat că aceștia depresează diferit blenda, dar cei mai selectivi la valori optime ale *p*H-ului s-au dovedit bioxidul de sulf, acidul sulfuros, tiosulfatul, mai slab sulfitul.

Folosind sulfit de sodiu, rezultate mai bune s-au obținut la *p*H = = 8 — 8,5, cu bioxid de sulf la *p*H = 6—7, iar cu bisulfit de amoniu și tiosulfat de sodiu la *p*H = 7,5—8,5.

Tiosulfatul, $Na_2S_2O_3$, sau hiposulfitul, întotdeauna este prezent în tulburelile pirotino-piritoase.

Acțiunea depresantă a tiosulfatului asupra piritei este maximă la *p*H = 7 (fig. 7.16).

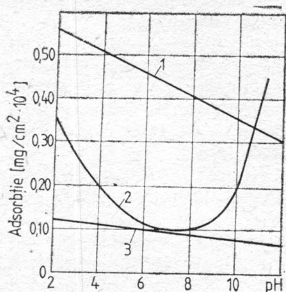


Fig. 7.16. Influența hiposulfitului de sodiu asupra adsorbției dietilditiofosfatului de sodiu pe sulfuri în funcție de *p*H:

1 — calcopirită; *2* — pirită; *3* — blendă.

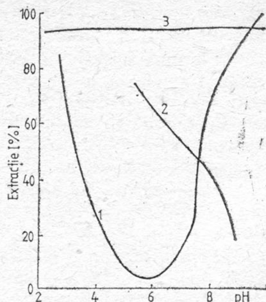


Fig. 7.17. Influența *p*H-ului asupra extracției piritei (*1*), blendei (*2*) și galenei (*3*) la flotația mineralelor pure folosind regulator — hidrosulfit de sodiu.

Tiosulfatul depresează mai puțin calcopirita comparativ cu celelalte sulfuri.

În procesul de separare a concentratelor de Pb-Cu, înlocuirea sulfitului cu tiosulfat face ca procesul să fie constant și să nu necesite adăugarea de acid sulfuric pentru reglarea *p*H-ului. Cele mai bune rezultate se obțin la raportul $FeSO_4 \cdot 7H_2O : Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O = 1 : 1$.

La uzinele de preparare din Japonia se practică separarea mineralelor de cupru de cele de zinc, prin depresarea calcopiritei și activarea blendei dozînd sare complexă de tiosulfat de cupru. O verificare prin măsurători potențiometrice și încercări de flotație nu a confirmat avantajul dozării sării complexe de tiosulfat de cupru, ci dimpotrivă dozarea concomitentă a tiosulfatului și ionilor de cupru s-a dovedit mai eficientă deoarece are loc schimbarea formei de fixare a xantatului pe suprafața blendei, galenei, piritei și pirotinei, ce conduce la depresarea lor, depresare ce se amplifică cu creșterea raportului relativ al tiosulfatului [107].

Alte lucrări confirmă separarea blendei de pirită și calcopirită la *p*H = = 6.

Hidrosulfitul de sodiu este un puternic reducător, se livrează în stare de pulbere cu conținut 85—90% $Na_2S_2O_4$. Prin descompunere în soluții apoase se formează SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$, de aceea acțiunea depresantă a hidrosulfitului se compune din acțiunea propriu-zisă a hidrosulfitului și a produselor descompunerii sale ($S_2O_4^{2-}$; HSO_3^{2-}; SO_3^{2-}; $S_2O_3^{2-}$).

Hidrosulfitul depresează puternic pirita la *p*H = 5—7; creșterea ori reducerea valorii crește brusc extracția piritei (fig. 7.17).

La flotația blendei, acțiunea depresantă a hidrosulfitului crește cu creșterea *p*H-ului mediului. În domeniul *p*H = 2—9 hidrosulfitul nu depresează galena.

Prin reglarea *p*H-ului mediului devine posibilă separarea blendei, galenei și piritei folosind ca modificator hidrosulfitul. La *p*H neutru ori slab acid devine posibilă obținerea concentratului de plumb-zinc după de-

presarea piritei. La pH ridicat în mediu de sodă, devine posibilă obținerea concentratului de plumb-pirită depresînd blenda [108].

Flotarea selectivă a mineralelor de cupru și plumb din minereuri cu sulfuri fin concrescute este mai eficientă la dozarea hidrosulfitului de sodiu și nu necesită alți modificatori ori acidularea, cum este cazul cînd se folosesc depresanți ca acidul sulfuros, sulfitul și tiosulfatul de sodiu. Pentru separarea Pb-Cu este necesară înlăturarea prealabilă a excesului de colector și spumant cu cărbune activ ori alți agenți de desorbție.

Hidrosulfitul de sodiu împreună cu zincatul de sodiu s-au dovedit buni înlocuitori ai cianurii ca depresanți pentru blendă în circuitul de flotare colectivă Pb-Cu.

Pentru separarea fără cianură a sulfurilor de plumb, cupru și zinc din piritele aurifere, flotarea sulfurilor de Pb-Cu cu xantați are loc la $pH = 9$ (var) în prezența hidrosulfitului de sodiu, sulfatului de zinc și carbonatului de sodiu ca depresanți pentru blendă și pirită [109]. Separarea blendei de pirită are loc dozînd var, sulfat de cupru și xantați.

La flotarea minereurilor de Cu-Zn, dozarea hidrosulfitului de sodiu împreună cu sulfatul de zinc asigură depresarea blendei și are și acțiune activantă asupra calcopiritei.

Sulfura de sodiu Na_2S și *hidrosulfura de sodiu* NaSH sînt puternici depresanți pentru toate mineralele de metale neferoase, feroase și rare, cu excepția molibdenului. Se folosesc la retratarea concentratelor de molibden în vederea separării sulfurilor, la flotația minereurilor polimetalice pentru desorbția colectorului de pe concentratele colective sulfurice, ca depresanți în flotația oxizilor și silicaților, ca sulfurizatori ai mineralelor oxidate neferoase.

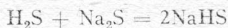
Sulfura de sodiu este o substanță cu densitatea 1,86 g/cm^3, este foarte higroscopică și sub acțiunea aerului se împrăștie. Soluția saturată la temperatura 18°C conține 15,3% Na_2S. Se obține prin reducerea cu cărbune a sulfatului de sodiu, în cuptoare tubulare la $t = 1\,200$°C.

Diferite sorturi conțin 50—65% Na_2S, maxim 0,5% Fe și maxim 2% insolubile.

Sulfhidratul de sodiu se produce sub formă de soluție cu peste 22% NaHS și maxim 3% Na_2S. Solubilitatea în apă la 20°C este 42%. Se obține prin captarea H_2S la spălarea gazelor cu hidroxid de sodiu sau sulfură de sodiu.



$$Na_2S + NaOH = NaHS + H_2O$$



$$H_2S + Na_2S = 2NaHS$$

Sulfura de sodiu depresează sulfurile prin înlăturarea de pe minerale a colectorului. Ionii de sulf și sulfhidrici înlocuiesc xantogenații deoarece solubilitatea sulfurilor metalelor neferoase este mai redusă decît solubilitatea xantogenaților respectivi.

Sulfura de sodiu este o sare a unei baze tari și acid slab, de aceea prin hidroliză formează soluții puternic alcaline. Acțiunea de flotație a sulfurii de sodiu trebuie considerată ca o acțiune combinată a ionilor OH^- și HS^-.

Cantitatea ionilor S^{2-} și a moleculelor de hidrogen sulfurat în mediu alcalin (pînă la $pH = 13$) este redusă și deci și acțiunea lor asupra procesului va fi limitată (fig. 7.18).

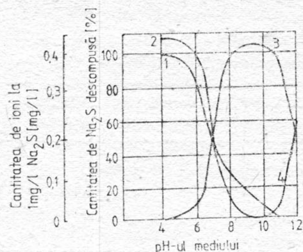
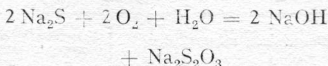


Fig. 7.18. Stabilitatea soluţiei de sulfură de sodiu sub influenţa aeraţiei funcţie de *p*H-ul mediului şi influenţa ei asupra conţinutului H_3S şi S:

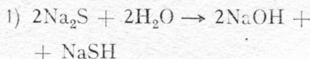
1 - cantitatea de Na_2S descompusă la aerare timp de 10 min, %; *2* — mg/l H_2S la 1 mg/l Na_2S; *3* — mg/l HS la 1 mg/l Na_2S; *4* — mg/l S^{2-} la 1 mg/l Na_2S.

Sulfura de sodiu şi sulfhidratul de sodiu în soluţii apoase la condiţionare cu aer produc tiosulfat



$$2\,Na_2S + 2\,O_2 + H_2O = 2\,NaOH + Na_2S_2O_3$$

oxidarea are loc în două stadii:



$$1)\ 2Na_2S + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + NaSH$$



$$2)\ 2NaSH + 2O_2 \rightarrow Na_2S_2O_3 + H_2O$$

În tulbureală, în prezenţa diferitelor minerale, oxidarea decurge repede şi ca rezultat apare o importantă cantitate de ioni SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ etc.

Oxidarea sulfurii de sodiu poate conduce la refacerea flotabilităţii mineralelor anterior depresate, de aceea folosind acest reactiv ca regulator trebuie acordată atenţie asupra timpului de agitare a tulburelii.

Prin cercetări ale cineticii de oxidare a sulfurii de sodiu, s-a stabilit că schimbarea bruscă a concentraţiei ionului sulf în soluţie în prezenţa mineralelor sulfurice este determinată de prezenţa la suprafaţa mineralelor a unor compuşi oxidici şi de desfăşurare a două reacţii: sulfurizare şi oxidare a sulfurii de metal formate, viteza de oxidare a ionului sulf corespunzînd vitezei de oxidare a sulfurii de metal.

Activitatea de flotaţie a mineralelor sulfurice în prezenţa ionului de sulf în tulbureală va depinde de asemenea de prezenţa la suprafaţa lor a unei pelicule oxidate. Procesul acţiunii peliculei oxidate cu colectorul şi flotabilitatea mineralului este caracterizată de raportul sulfhidrat SH şi anion colector, respectiv $K = [HS^-] / [A^-]$. Acest raport depinde de natura mineralului, condiţiile de pregătire a suprafeţei acestuia, activitatea chimică a colectorului şi alţi factori.

În cazul minereurilor de Cu-Zn, folosirea individuală a sulfurii de sodiu are acţiune mai bruscă putînd depresa nu numai blenda ci şi calcopirita la consumuri mai mari.

Adaosul sulfitului de sodiu după dozarea sulfurii a permis să păstreze extracţia de cupru în condiţiile depresării blendei. Separarea selectivă a mineralelor de cupru şi zinc s-a obţinut în mediu slab alcalin, folosind ca modificatori sulfatul feros ori de zinc împreună cu sulfura de sodiu [110].

După *A. M. Gaudin* [3], acţiunea depresantă a sulfurii de sodiu se datoreşte ionului sulfhidric HS^- şi pentru fiecare mineral sulfuric există un raport critic determinat între concentraţia ionilor xantogenaţi şi ionilor sulfhidrici la care începe depresarea sau flotaţia mineralelor (tabelul 7.2).

Dacă în locul xantogenatului etilic se va folosi xantogenatul amilic, atunci concentraţia xantogenatului la flotaţia galenei va trebui să depăşească de 10 ori şi nu de 600 ori (v. tabelul 7.2) pe cea a ionilor sulfhidrici.

Tabelul 7.2

Raportul concentrației ionilor sulfhidrici și xantogenatului etilic la care începe depresarea sau flotarea sulfurilor de plumb, cupru, fier (după metoda unghiului de contact nul)

Denumirea mineralului	Raportul $[HS^-] : [X^-]$ necesar pentru depresare	Raportul $[X^-] : [HS^-]$ necesar pentru flotare
Galena	$> 1{,}6 \cdot 10^{-3}$	> 620
Calcopirita	$> 5{,}7 \cdot 10^{-2}$	$> 17{,}4$
Pirita	$> 4{,}8 \cdot 10^{-1}$	$> 2{,}1$

Pentru depresarea molibdenitei cu sulfură de sodiu se necesită consumuri foarte mari, fapt pentru care acest reactiv se folosește la separarea molibdenitului de alte sulfuri, în consumuri de 5—15 kg/t de concentrat colectiv.

Consumul de sulfură de sodiu la desorbția colectorului de pe concentratele colective polimetalice este de 4—10 kg/t de concentrat.

La tratarea concentratelor colective este necesar să se aleagă o asemenea concentrație critică de sulfură de sodiu care corespunde mineralului de pe care se desoarbe cel mai greu colectorul (tabelul 7.3).

Tabelul 7.3

Concentrații critice de sulfură de sodiu pentru desorbția xantogenatului butilic de la interfața mineral — bulă de aer ($L : S = 6 : 1$)

Mineral	Concentrația critică de $Na_2S \cdot 9\,H_2O$ [g/l]
Blendă	0,3
Pirită	0,7
Blendă activată cu sulfat de cupru	1,1
Galenă	1,3
Bismutină	1,9
Calcopirită	2,0
Pirită activată cu acid sulfuric	2,8
Cinabru	4,2
Calcozin	5,7
Stibină	9,9
Molibdenit	45,5

Cînd concentrația critică pentru mineralele prezente în concentrate diferă mult, atunci este posibilă o desorbție selectivă. Aceasta permite spre exemplu să se înlăture pelicula de colector de pe un mineral și să se păstreze pe altul, cum bunăoară are loc la separarea concentratelor de Cu-Mo cu sulfură de sodiu.

Între potențialul redox, concentrația Na_2S, a colectorului și flotabilitate, în procesul de separare Cu-Mo s-au stabilit [111] următoarele relații:

— în medii de Na_2S potențialul redox devine negativ și revine la valoare pozitivă numai la consumuri reduse de sulfură de sodiu, pe cînd la consumuri ridicate de sulfură ori în situația desorbției termice în prezență de sulfură își păstrează valoarea negativă, ceea ce reflectă o oxidare mai redusă a Na_2S datorită reducerii conținutului de O_2 în mediu cald;

— cea mai ridicată concentrație de xantat în tulbureală corespunde valorii maxime negative a potențialului redox. Creșterea concentrației de xantat în tulbureală este rezultatul desorbției lui de către Na_2S, fenomen ce reduce flotabilitatea mineralelor de cupru, component de nedorit în concentratul de molibden. O reducere a valorii potențialului indică reducerea concentrației xantatului din tulbureală ca urmare a adsorbției lui de către mineralele de cupru ceea ce înrăutățește selectivitatea procesului. Concentrația Na_2S în tulbureală, respectiv desorbția xantatului și depresarea sulfurilor de cupru la separarea concentratelor de Cu—Mo, se poate controla măsurînd potențialul redox.

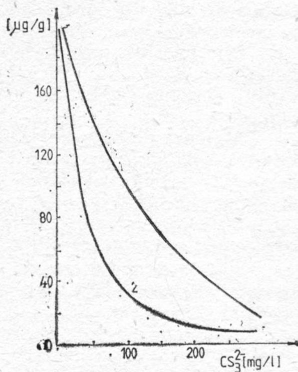


Fig. 7.19. Relația dintre cantitatea de xantogenat de la suprafața mineralelor PbS (*1*), ZnS (*2*) și concentrația de tritiocarbonat de sodiu în procesul de desorbție.

În situația desorbției termice cu și fără dozare de Na_2S se constată o concentrație liberă de xantat mai mare. Cu creșterea temperaturii se reduce descompunerea Na_2S. Introducerea aburilor reduce presiunea parțială a O_2 și CO_2, respectiv concentrația acestora în tulbureală, ceea ce reduce procesul de descompunere a sulfurii de sodiu, oxidarea fiind redusă.

Produsul de descompunere a xantatului în mediu de Na_2S este tritiocarbonatul. În mediu de NaOH tritiocarbonatul se formează într-o pondere mai redusă la aceleași valori ale *p*H-ului. Avînd în vedere formarea intensivă de tritiocarbonat în sistemul Kx—Na_2S s-a studiat influența tritiocarbonatului asupra sorbției Kx suprafața galenei și blendei. La concentrații de 100 mg/l Kx, concentrația tritiocarbonatului în procesul de desorbție a variat de la 5 la 300 mg/l. La creșterea concentrației de tritiocarbonat cantitatea de Kx rămasă pe galenă și blendă s-a redus de la 186—200 la 5—18 µg/g (fig. 7.19).

Încercările de flotație a galenei în mediu de Na_2S și tritiocarbonat au arătat că pe măsura creșterii concentrației tritiocarbonatului pînă la 14 mg/l, extracția galenei scade la 4,5%, iar *p*H-ul tulburelii crește de la 7,5 la 11,5.

Rezultatele obținute indică asupra capacității de depresare a tritocarbonatului și a posibilității folosirii lui ca desorbent pentru galenă și blendă [112].

Schimbările cantitative ale tritiocarbonatului, format prin descompunerea xantogenatului de către sulfura de sodiu în procesul de desorbție, precum și ale xantogenatului la suprafața mineralului, pot fi stabilite prin determinarea schimbărilor valorilor potențialului redox.

Ca valori optime ale potențialului redox în condiții industriale se consideră valorile optime stabilite la separarea concentratelor colective în încercări de laborator și industriale, iar devierile valorilor de la cea optimă se compensează prin adaosul de sulfură de sodiu la desorbție [113].

Prin folosirea sulfurii de sodiu ca depresant, dozarea acestuia în tulbureală conduce la valori negative ale potențialului de electrod, ceea ce explică acțiunea depresantă a sulfurii de sodiu și alcaliilor asupra piritei și galenei.

Acțiunea depresantă (ca și cea activantă) a sulfurii de sodiu este determinată de adsorbția Na_2S la suprafața mineralelor, maximul adsorbției de pirită, blendă, calcopirită corespunzînd valorii pH-ului la care avem maximum ioni HS^- în tulbureală [6].

Pentru galenă adsorbția mărită se constată în domeniul pH căreia îi corespunde concentrație ridicată de molecule H_2S și ioni S^{2-}.

Sulfura de sodiu este capabilă să înlăture și alți reactivi colectori de la suprafața mineralelor (tabelul 7.4).

Tabelul 7.4

Concentrații critice de sulfură de sodiu pentru desorbția diferiților colectori de la interfața galenă — bula de aer ($L : S = 6 : 1$)

Reactivi	Consum colector [g/t]	Concentrația critică de $Na_2S \cdot H_2O$ [g/l]
Acid oleic	50	0,7—1,0
Oleat de sodiu	50	1,0
Xantogenat etilic	50	1,0
Xantogenat butilic	50	1,25
Petrol	100	1,33
Xantogenat amilic	50	1,50
Aeroflot nr. 25	50	1,50

După desorbție este necesară spălarea nu numai a colectorului ce a trecut în soluție ci și a ionilor S^{2-} și HS^- care ar putea avea acțiune depresantă asupra flotației ulterioare. În practica industrială, spălarea se realizează prin desecare în clasor și îngroșător cu adaos minim de apă proaspătă.

Ionii de S^{2-} și HS^-, ce mai rămîn după spălare, se pot înlătura total fie prin oxidare, fie prin adăugare în tulbureală a sulfatului de zinc sau feros ce formează cu ionii de sulf și sulfhidrici compuși insolubili:



$$Na_2S + ZnSO_4 = ZnS + Na_2SO_4$$

În procesul de desorbție consumul de Na_2S este ridicat, ceea ce este de nedorit din rațiuni economice cît și pentru faptul că după desorbție el poate duce la pierderi ridicate de plumb și cupru în procesul de separare a concentratului colectiv.

O oarecare reducere a consumului de Na_2S s-a realizat prin folosirea lui comună cu cărbunele activ. Consumul de Na_2S se poate reduce brusc

folosind desorbţia în mediu inert (azot) ce evită oxidarea sulfurii de către oxigenul aerului. Înlocuirea aerului cu azot poate reduce pînă la 3 ori consumul de Na_2S, ceea ce a determinat folosirea lui industrială la separarea Cu—Mo la uzinele Cuaen (Peru), Gibraltar (Canada), Ciquicamata (Chile), unde concentratul de Cu—Mo se condiţionează cu colector apolar şi cu depresanţi Nowex sau Anamol (component principal este Na_2S) şi apoi se trimite la flotaţie în prezenţa azotului.

În condiţii de laborator, desorbţia în mediu de azot a colectorului de la suprafaţa concentratului colectiv de Pb—Cu—Zn—S a permis să se reducă de 2 ori consumul de Na_2S precum şi o reducere importantă a consumului de sulfat de zinc [125].

Avînd în vedere acţiunea selectivă depresantă a sulfurii de sodiu asupra flotaţiei monazitului, piroclorului şi zirconului cu oleat de sodiu [120], s-a elaborat condiţiile desorbţiei selective (fig. 7.20) a colectorului de pe aceste minerale [74].

Prin determinări radiometrice s-a constatat înlăturarea cantitativ selectivă a oleatului de sodiu marcat de pe aceste minerale, iar determinările spectrometrice în infraroşu au relevat rolul principal al ionilor HS^- în procesul de desorbţie.

Sulfura de sodiu are acţiune selectivă depresantă asupra multor minerale oxidice (fig. 7.21).

Sulfura de sodiu depresează piroclorul, zirconul, ilmenitul, egerinul, augitul. Limonitul, monazitul nu sînt depresate. Sulfura de sodiu în prezenţa ionilor de Ca, Mg, activează cuarţul, feldspatul.

Acţiunea depresant selectivă a sulfurii de sodiu probabil depinde de raportul colector-depresant la suprafaţa mineralelor. Cu cît suprafaţa mineralelor conţine mai mulţi centri activi de fixare a colectorilor, cu atît este mai redusă acţiunea depresantă a sulfurii de sodiu.

Comportarea diferită a sulfurii de sodiu asupra unor minerale este legată probabil de raportul diferit pe suprafaţă a microsectoarelor la care se poate adsorbi numai colector (ioni Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} ş.a.) şi microsectoare pe care colectorul şi depresantul se adsorb înlăturîndu-se reciproc (Fe^{2+}), formîndu-se micele coloidale de sulfură de fier [8].

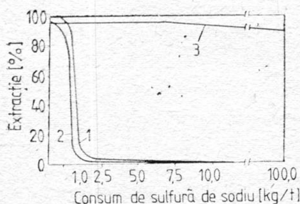


Fig. 7.20. Influenţa consumului sulfurii de sodiu asupra desorbţiei oleatului de sodiu (consum 2250 g/t):

1 — piroclor; *2* — zircon; *3* — monazită.

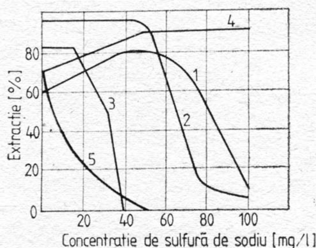


Fig. 7.21. Influenţa sulfurii de sodiu asupra flotaţiei mineralelor cu oleat de sodiu 40 mg/l (*1*, *2*, *3*) şi 200 mg/l (*4*, *5*):

1 — piroclor; *2* — zircon; *3* — ilmenit; *4* — limonit; *5* — egirin-augit.

Tratarea prealabilă cu sulfură de sodiu, urmată de înlăturarea soluțiilor de tratare, activează flotarea monazitului și zirconului, practic nu influențează flotarea piroclorului și reduce flotarea microclinului. Tratarea prealabilă fără înlăturarea soluțiilor conduce la reducerea totală a flotației piroclorului și zirconului și nu influențează flotarea monazitei, permițînd astfel separarea acestor minerale [74].

Sulfura de sodiu se folosește ca depresant al flotației sulfurilor secundare de cupru, atunci cînd în capul procesului sulfura minerală primară (calcopirita) și galena se flotează numai cu spumant. S-a constatat însă că la unele sorturi de minereuri depresarea calcozinei și bornitului este mai puțin eficientă, motiv pentru care s-au căutat înlocuitori. S-a stabilit că tioureea în mediu de sodă ($pH = 9{,}5—10$) la consum 150—200 g/t depresează bine sulfurile secundare, iar depresarea dispare ușor în continuare la flotarea selectivă a acestora cu dozare de colectori. Cercetările mineralogice ale produselor de flotație au arătat că acțiunea depresantă a tioureeii asupra sulfurilor de cupru crește în ordinea: calcopirită, calcozină, bornit. Calcopirita în mediu de sodă practic nu se depresează, pe cînd bornitul și calcozina sînt depresate. Și blenda flotează numai cu spumanți în mediu de sodă în prezența tioureeii. Tioureea trebuie dozată la măcinarea minereului, care trebuie realizată la o finețe mai avansată decît 70—75% — 200 ochiuri/țol [124].

Silicatul de sodiu, $(Na_2O)_n \cdot (SiO_2)_m$, se obține prin topirea la 1300—1500°C a cuarțului cu sodă caustică ori cu sulfat de sodiu și cărbune.



$$mSiO_2 + nNa_2O = (Na_2O)_n\ (SiO_2)_m$$

Produsul industrial conține 68—72% SiO_2, 26—31% Na_2O, 0,6—2% $Al_2O_3 + FeO$, 0,4—0,8% CaO, 0,35—2% SO_2.

Raportul numărului de molecule de cuarț la numărul de molecule de sodă reprezintă modulul silicatului de sodiu, pentru produsul tehnic fiind în limitele 2—3,5.

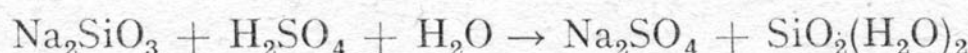
La solubilizarea silicatului de sodiu, ca urmare a hidrolizei, se formează acid silicic și NaOH care determină caracterul alcalin al soluțiilor.



$$Na_2SiO_3 + 2\ H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + 2\ Na^+ + 2\ OH^-$$

Procesul decurge în două faze: la început are loc hidratarea micelelor coloidale și silicatului solubilizat, iar apoi disocierea electrolitică și hidrolitică a moleculelor și micelelor hidratate.

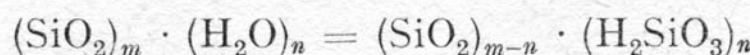
La tratarea silicatului de sodiu cu soluții ale acizilor se obține „silicatul activat" ce conține importantă cantitate de acid silicic.



$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + SiO_2(H_2O)_2$$

Particulele coloidale de acid silicic, ce se formează la hidroliză și la activarea silicatului, pot lega parte din moleculele de apă, ceea ce schimbă raportul dintre moleculele SiO_2 și H_2O.

De aceea, formula acidului silicic coloidal se poate prezenta:



$$(SiO_2)_m \cdot (H_2O)_n = (SiO_2)_{m-n} \cdot (H_2SiO_3)_n$$

Se presupune că agregatul din $m—n$ molecule SiO_2 se află în centrul principal, iar moleculele H_2SiO_3 la suprafață. Din moleculele H_2SiO_3 parte din ionii de hidrogen trec în apă, fapt pentru care particula obține sarcină negativă.

Compoziția soluțiilor și gradul de dispersie a particulelor de acid silicic este funcție de pH, de concentrația soluției, de timpul de păstrare după pregătire. Cu cît este mai mare alcalinitatea cu atît este mai mare gradul de dispersie. Mecanismul de depresare a silicatului de sodiu este complicat și încă insuficient studiat. Se crede că la dozarea silicatului de sodiu au loc următoarele acțiuni:

— înlăturarea anionilor colectorului de către ionii $HSiO_3^-$, SiO_3^{2-} și OH^-;

— fixarea ionilor de silicat fără înlăturarea colectorului;

— lipirea particulelor coloidale hidrofile ale acidului silicic pe suprafața mineralelor.

Acțiunea depresantă a Na_2SiO_3 este funcție de cantitatea adsorbită pe mineral. Acțiunea general depresantă este efectul hidratației și depinde de raportul suprafeței ocupate de colector, față de depresant și de alți ioni, depresarea fiind determinată de diametrul mai mare a micelelor silicatului comparativ cu cele ale lungimii colectorului carboxilic. Micelele ionice ale silicatului ecranează acțiunea hidrofobizantă a colectorului, împiedicînd fixarea particulei pe bula de aer.

Silicatul de sodiu este depresant puțin selectiv și la concentrații mari poate depresa toate mineralele. Cu toate acestea, acțiunea depresantă asupra mineralelor în cazul unui colector anionic scade în următoarea ordine: cuarț, silicați, oxizi, carbonați, sulfuri, minerale natural hidrofobe.

Separarea cu silicat de sodiu a mineralelor ce aparțin aceleiași clase este dificilă. Ridicarea selectivității reactivului se obține pe următoarele căi:

— alegerea corespunzătoare a dozajului sodei calcinate, silicatului de sodiu și colectorului;

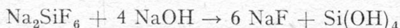
— tratarea tulburelii cu silicat de sodiu la temperatură ridicată.

La separarea mineralelor de calciu în produsul spumă dintr-un concentrat colectiv ce mai conține piroclor, zircon ș.a., acțiunea silicatului de sodiu în mediu de sodă poate fi amplificată de silicoflorură de sodiu; această amplificare se explică prin faptul că la interacțiunea Na_2SiO_3 cu Na_2SiF_6 silicofluorura de sodiu acționează cu alcaliile formate în soluție de rezultat a hidrolizei silicatului de sodiu:



$$Na_2SiF_6 + 2(Na_2O \cdot 3\,SiO_2) + 14\,H_2O \rightarrow 6NaF + Si(OH)_4$$

sau



$$Na_2SiF_6 + 4\,NaOH \rightarrow 6\,NaF + Si(OH)_4$$

Acidul ortosilicic format ca rezultat al reacției, probabil determină separarea selectivă a mineralelor din concentratul colectiv tratat la temperatura $t = 80°C$ (consum de reactivi: Na_2SiO_3 10 kg/t; Na_2SiF_6 1,5 kg/t; Na_2CO_3 1 kg/t;

— adăugarea în tulbureală a sărurilor metalelor polivalente, precum și dozarea în tulbureală a soluției pregătită din silicat de sodiu și ioni ai metalelor polivalente. Ca rezultat al acțiunii cationilor polivalenți cu silicatul de sodiu, se formează un compus cu însușiri noi, acești cationi amplificînd fixarea silicatului de sodiu pe minerale.

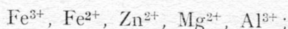
După cum rezultă din tabelul 7.5 la flotația mineralelor cu oleat de sodiu în mediu de sodă calcinată în prezența silicatului de sodiu și a sărurilor metalelor polivalente, extracția în greutate este diferită în funcție de dozarea sărurilor: separată sau în amestec cu silicatul de sodiu.

Influența sărurilor metalelor polivalente asupra flotației mineralelor în prezența silicatului de sodiu

Sare	Extracție în greutate [%]			
	fluorină	calcit	scheelit	apatit
În absența sărurilor	97,6	97,0	97,8	95,5
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$	58,6	51,1	13,3	44,0
	65,4	47,4	20,1	24,3
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$	23,7	66,3	37,4	67,2
	41,5	38,5	21,7	95,1
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	86,4	20,9	56,4	4,9
	56,1	36,7	34,3	54,8
$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	57,0	81,8	66,5	95,8
	87,9	18,3	95,5	57,3
$ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$	20,8	85,4	38,8	9,3
	16,0	24,2	23,3	5,6

Notă. Pentru fiecare mineral în prezența sărurilor se dau două extracții: la numărător extracția la dozarea separată a sărurilor metalelor și silicatului de sodiu, la numitor dozarea lor împreună sub formă de amestec.

Amplificarea acțiunii silicatului de sodiu prin dozarea sărurilor metalelor polivalente, în mediu de sodă, decurge după ordinea descrescîndă:



$$Fe^{3+},\ Fe^{2+},\ Zn^{2+},\ Mg^{2+},\ Al^{3+};$$

— folosirea silicatului de sodiu „activat" adică tratat cu acizi. Dozarea unui amestec 4 : 1 silicat de sodiu : acid sulfuric se folosește ca înlocuitor al amidonului la flotația mineralelor de fier;

— tratarea acidă a tulburelii; la flotația oxizilor de fier în mediu slab acid o acțiune selectivă mai bună a silicatului de sodiu se obține în cazul cînd tulbureala a fost tratată în prealabil cu acid sulfuric și ulterior cu depresant.

Silicatul de sodiu se folosește: la flotarea selectivă a mineralelor nesulfurice, pentru depresarea șlamurilor la flotația sulfurilor, la flotația minereurilor cu sulf, grafit etc.

La flotarea cu acid oleic, silicatul de sodiu se folosește ca depresant al cuarțului și altor silicați precum și a calcitului, fluorinei, apatitului (la consumuri mari). În multe cazuri este un depresant selectiv (fig. 7.22).

Deoarece la consumuri mai mici are acțiune depresantă mai puternică asupra microclinului, calcitei, piroclorului decît

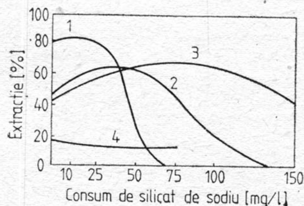


Fig. 7.22 Influența silicatului de sodiu asupra flotării mineralelor cu oleat de sodiu:

Consum oleat de sodiu: *1, 2, 3* — (25 mg/l); *4*(200 mg/l):

1 — piroclor; *2* — zircon; *3* — monazită; *4* — microclin.

asupra monazitului, zirconului ş.a., există posiblilitatea separării acestora prin flotare selectivă [74].

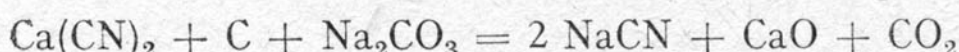
Consumul silicatului de sodiu în general este de ordinul 100—300 g/t, uneori ajungînd la 2—3 kg/t, iar la tratările în vederea desorbţiei selective ajunge chiar la 5—10 kg/t.

Pentru flotaţie este indicat silicatul cu modul 2,2—3,0 aceasta deoarece folosind silicat cu modul sub 2,2 se obţine un mediu puternic alcalin însă cu acţiune slab depresantă asupra silicaţilor, iar la modul peste 3,0 silicatul de sodiu este greu solubil.

Cianurile sînt substanţe ce conţin grupa monovalentă CN. În flotaţie se folosesc cianurile de sodiu, de potasiu, feri şi ferocianura. Substanţele tehnice conţin 85—90% NaCN sau 90—95% KCN. Industrial se obţin prin topirea cianurii de calciu în prezenţa cărbunelui, clorurii de sodiu ori carbonatului de sodiu după reacţia:



$$Ca(CN)_2 + C + 2\,NaCl = 2\,NaCN + CaCl_2$$

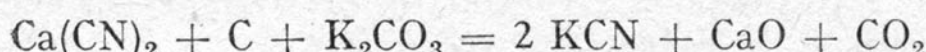


$$Ca(CN)_2 + C + Na_2CO_3 = 2\,NaCN + CaO + CO_2$$

La obţinerea cianurii de potasiu, la topire se adaugă clorură şi carbonat de potasiu,



$$Ca(CN)_2 + C + 2\,KCl = 2\,KCN + CaCl_2$$



$$Ca(CN)_2 + C + K_2CO_3 = 2\,KCN + CaO + CO_2$$

Topirea are loc în cuptoare electrice monofazice. Cianurile sînt otrăvuri puternice, fiind higroscopice se descompun formînd acid cianhidric,



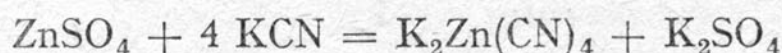
$$NaCN + H_2O \rightarrow NaOH + HCN$$

Cianurile depresează sulfurile de fier, blenda şi în concentraţri mai mari calcopirita. Sulfurile secundare de cupru şi în special covelina, calcozina se depresează greu cu cianură, deoarece ele se dizolvă în cianură, consumînd ioni CN^- din soluţie.

NaCN acţionează numai asupra blendei feruginoase, acţiunea depresantă asupra blendei lipsite de fier scăzînd pe măsura creşterii consumului. Dimpotrivă, pentru asemenea blende la *p*H ridicat şi consumuri mărite de NaCN se constată activare. Acţiunea activantă a NaCN se previne prin dozarea împreună cu $ZnSO_4$ pentru formarea cianurii de zinc şi a cianurii complexe, ce sînt de asemenea depresanţi şi pentru mineralele secundare de cupru.



$$ZnSO_4 + 2\,KCN = Zn(CN)_2 + K_2SO_4$$



$$ZnSO_4 + 4\,KCN = K_2Zn(CN)_4 + K_2SO_4$$

Raportul KCN : $ZnSO_4$ este 1 : 2,18 pentru formarea $Zn(CN)_2$ şi 1 : 1,09 pentru formarea $K_2Zn(CN)_4$.

Acţiunea cianurilor metalelor alcaline asupra blendei şi mineralelor de cupru, după unii autori, este determinată de capacitatea cianurilor de a trece în soluţie ionii de cupru de la suprafaţa mineralelor. După alţi autori, acţiunea depresantă constă în formarea la suprafaţa mineralelor a cianurilor metalelor grele, ce fiind greu solubile împiedică acţiunea colectorilor. Cianurile de asemenea pot solubiliza pelicula de xantogenat de pe suprafaţa mineralelor, deoarece ele pot forma ioni complecşi stabili.

În cazul calcopiritei, solubilizarea de către cianură a peliculei xantogenatului de cupru monovalent are loc deoarece formîndu-se ionul complex $[Cu(CN)_2]^-$ concentrația ionilor de cupru din tulbureală se reduce și astfel nu poate avea loc reacția cu xantogenatul.

După *A.M. Gaudin* [3], depresarea calcopiritei are loc atunci cînd $[Cu^+] \cdot [X^-] < 10^{-25}$.

În mod analog are loc solubilizarea peliculei superficiale de xantogenați ai altor metale în cazul cînd cianura cu metalul mineralului sulfură poate da ion complex stabil, atunci xantogenații acestor metale se vor solubiliza în cianură iar sulfurile acestor metale vor fi depresate.

La flotarea selectivă a sulfurilor de Pb, Zn, Cu din minereuri ce conțin pirită de origine vulcanică ori sedimentară folosind tehnologia bazată pe *p*H—NaCN, pirita se depresează insuficient.

În afară de aceasta, acoperirea cu compuși de Fe a suprafeței mineralelor supuse flotației, compușii formați în condițiile la care decurge flotația afectează mult extracția mineralelor utile. Prin metoda spectroscopiei electronice s-au cercetat compușii superficiali de pe pirită și s-a constatat că flotația piritei este posibilă numai atunci cînd suprafața ei este total liberă și disponibilă pentru adsorbția dixantogenatului. Cauza principală a depresării piritei și a altor minerale în cazul minereurilor complexe se consideră că o constituie formarea hidroxidului de fier la suprafața piritei, compus mai mult stabil decît dixantogenatul ori cianurile. Chiar la *p*H de la 6 la 9 independent de potențialul redox Eh cianurile de fier s-au depistat în cantități mici la suprafața piritei, deoarece hidroxidul de fier pe suprafața piritei este mai stabil în aceste condiții. De aceea cianura folosită ca depresant la *p*H alcalin are un rol secundar [116].

În funcție de solubilizarea xantogenaților în cianuri, metalele, după *I.A. Kakovschi* [18] se împart în trei grupe:

grupa I: plumb, bismut, staniu, stibiu, arsen, rubidiu: aceste metale nu formează ioni complecși cu cianurile, xantogenații lor nu se solubilizează în cianuri, iar sulfurile lor nu se depresează cu cianuri;

grupa II: mercur, cadmiu, cupru; aceste metale formează cu cianurile ioni complecși de stabilitate medie. Xantogenații acestor metale posedă o solubilitate medie, iar sulfurile lor sînt depresate de către cianuri doar la consumuri ridicate;

grupa III: zinc, nichel, aur, fier; aceste metale formează cu cianurile ioni complecși stabili. Xantogenații acestor metale se dizolvă ușor în cianură, iar sulfurile lor se depresează ușor de către cianuri.

După locul metalelor, în aceste grupe, se poate stabili ușurința ori greutatea separării sulfurilor prin dozarea cianurilor. Cu cît se situează mai departe metalele unul de altul, cu atît mai ușor se separă sulfurile lor. De exemplu, separarea galenei de blendă, pirită, este ușoară, separarea însă de mineralele de cupru este mai grea necesitînd consumuri ridicate de cianură, pe cînd separarea sulfurilor cuprului de blendă este o problemă foarte dificilă.

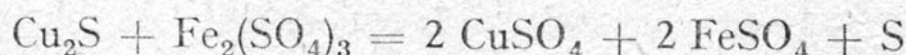
Acțiunea dezactivantă a cianurilor constă în solubilizarea peliculei de sulfură de cupru de pe suprafața blendei.



$$ZnS \mid 2\, CuS + 6\, CN^- = ZnS + 2\, [Cu(CN)_2]^- + (CN)_2 + 2\, S^{2-}$$

Blenda dezactivată astfel nu flotează.

În prezența sulfurilor secundare de cupru pentru dezactivare se necesită un mare consum de cianură, iar înlăturarea totală a ionilor de cupru este greu realizabilă, de aceea se fac încercări de căutare a altor agenți de dezactivare. Dezactivarea blendei trebuie condusă la valori ale *p*H-ului la care adsorbția ionilor de cupru este minimă ($pH \leqslant 2$ sau $pH \geqslant 11$—12). În mediu acid oxidarea și solubilizarea sulfurilor de cupru este intensificată de ioni de Fe^{3+}.



$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + S$$

După *I.D. Sullivan*, sulfurile de cupru în soluție acidulată de $Fe_2(SO_4)_3$ se solubilizează în ordinea: $Cu_2S > Cu_5FeS_4 > CuFeS_2$.

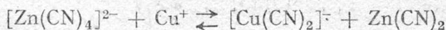
De obicei, pentru flotația selectivă, cianurile se folosesc împreună cu sulfatul de zinc în diferite proporții ce asigură formarea cianurii de zinc greu solubile, sau la exces de NaCN a sării complexe solubile $Na_2Zn(CN)_4$. Amestecul de sulfat de zinc și cianură se folosește în tulbureli alcaline la $pH = 7{,}5$—9, de obicei realizat cu dozarea sodei calcinate. Acest amestec depresează puternic blenda și pirita, nu depresează galena și depresează calcopirita doar la consumuri mari. În practică, amestecul sulfat de zinc — —clorură se folosește la separarea: 1) galena de blendă și sulfuri de fier; 2) calcopirită de blendă și sulfuri de fier; 3) galenda de calcopirită și sulfuri de fier.

Separarea galenei de sulfuri secundare de cupru de asemenea poate fi realizată cu amestec de sulfat de zinc — cianură, cu condiția ca amestecul să se facă în raport corespunzător formării sării complexe $Na_2Zn(CN)_4$.

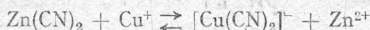
În practică dozajul sulfatului de zinc depășește pe cel al cianurii, de 2—10 ori.

Deoarece acest raport este sub 2, ionii cian și zinc se vor afla sub formă de precipitate (tabelul 7.6) și tulbureala va conține puțini ioni liberi de cian, deoarece solubilitatea cianurii de zinc în apă este redusă.

Ionii complecși și cianura de zinc pot să reducă concentrația ionilor de cupru din soluție, după reacțiile:



$$[Zn(CN)_4]^{2-} + Cu^+ \rightleftarrows [Cu(CN)_2]^- + Zn(CN)_2$$



$$Zn(CN)_2 + Cu^+ \rightleftarrows [Cu(CN)_2]^- + Zn^{2+}$$

Tabelul 7.6

Forma de prezență a zincului și cianului în mediu alcalin (sodă calcinată)

Raport molar $n = \frac{\text{moli NaCN}}{\text{moli } ZnSO_4}$	Forme de prezență
n sub 2	Precipitat $Zn(CN)_2$ și carbonați de zinc
n = 2–4	Parțial precipitat $Zn(CN)_2$ și carbonat de zinc Parțial combinație complexă $Na_2Zn(CN)_4$
n peste 4	Sub forma de $Na_2Zn(CN)_4$ și ioni liberi de cian

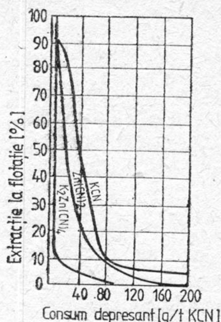


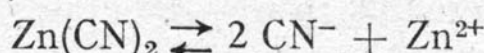
Fig. 7.23. Flotația blendei la consum variabil KCN; $K_2Zn(CN)_4$ și $Zn(CN)_2$ la $pH = 9,5 - 10$. Consum $CuSO_4$ 50 g/t, xantat butilic 50 g/t, terpineol 30 g/t.

De aceea, acțiunea lor este similară cu cea a cianurii.

Se consideră că folosirea $Na_2Zn(CN)_4$ joacă rol de tampon, asigurînd necesarul de ioni CN^-. $Na_2Zn(CN)_4$ are acțiune dezactivantă asupra blendei, însă acțiunea sa depresantă mai bună decît a $Zn(CN)_2$ nu poate fi explicată numai prin aceasta (fig. 7.23).

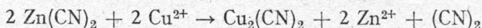
Determinările zincului și CN^- adsorbite de minerale au arătat că blenda, calcopirita și bornitul adsorb zincul în cantități mai mari decît cianul, ceea ce denotă că la dozarea $K_2Zn(CN)_4$ pe lîngă dezactivarea mineralelor, are loc adsorbția ionilor de zinc, adsorbție ce împiedică dizolvarea în continuare a mineralelor, fapt pentru care în soluție rămîne o cantitate importantă de depresant ce asigură depresarea. Zincul adsorbit de suprafața mineralelor creează probabil condiții nefavorabile fixării xantogenaților.

Acțiunea principală la folosirea cianurii și sulfatului de zinc probabil se datorește cianurii de zinc care joacă jrol de rezervă pentru formarea și menținerea conținutului ionilor cian la nivel constant, după reacția:



$$Zn(CN)_2 \rightleftarrows 2\,CN^- + Zn^{2+}$$

Anionul CN^- se adsoarbe pe mineral împiedicînd adsorbția xantogenatului și de asemenea acționează cu ionii de cupru din soluție după reacția:



$$2\,Zn(CN)_2 + 2\,Cu^{2+} \rightarrow Cu_2(CN)_2 + 2\,Zn^{2+} + (CN)_2$$

Cianura de zinc se adsoarbe pe mineral formînd o peliculă hidrofilă ce conține zinc puternic fixat pe mineral, peliculă ce împiedică adsorbția xantogenatului. De asemenea, are loc schimbul ionilor Zn^{2+} cu ioni Cu^{2+} ce sînt activanți, formîndu-se cianuri complexe cde cupru.

Acțiunea diferă funcție de pH. La valori ale pH-ului pînă la 8,5 se adsoarbe cianura de zinc. La $pH = 7,5—10$, depresarea se realizează prin menținerea concentrației cianurii libere ce împiedică adsorbția xantogenatului, precum și datorită formării hidroxidului de zinc.

Feri și ferocianurile, $K_3Fe(CN)_6$ și $K_4Fe(CN)_6$, se folosesc pentru depresarea sulfurilor secundare de cupru. Acțiunea depresantă a fericianurii se datorește formării fericianurilor metalelor grele sub formă coloidală și lipirii lor pe minerale, iar acțiunea ferocianurii se datorește capacității de oxidare a acesteia. Sorbția fericianurii pe minerale este ireversibilă, ce demonstrează caracterul chimic al acțiunii. Procesul sorbției depresantului decurge încet. S-a stabilit că pentru calcozină depresant eficace este fericianura de cupru, iar pentru bornit fericianura de fier. La pH mare are loc descompunerea fericianurilor, ce reduce efectul lor depresant. Asupra sorbției fericianurii de către mineralele secundare de cupru influențează gradul lor de oxidare, mineralele mai oxidante adsorbind o cantitate mai mare sînt mai puternic depresate de fericianură.

Fericianurile practic nu depresează pirita, foarte slab depresează galena, iar calcopirita se depresează la consumuri ridicate.

Sulfatul de zinc se obține prin dizolvare în soluție 18—25% H_2SO_4 a diferitelor materii prime ce conțin zinc ori oxid de zinc. Dizolvarea are loc la $t = 80—100°C$ după reacția:

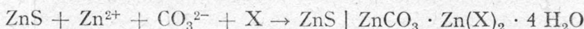


$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O + 20{,}8 \text{ kcal}$$



$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 + 37{,}2 \text{ kcal}$$

Sulfatul de zinc și zincații se folosesc de obicei în mediu de sodă pentru depresarea blendei și mineralelor de cupru. În mediu de sodă se formează un precipitat amorf (criptocristalin) de carbonat de zinc. Acest precipitat la $pH = 7—10$ se fixează pe toate mineralele însă are acțiune depresantă numai asupra blendei. Studiind acțiunea sulfatului de zinc în mediu de sodă, s-a constatat că, chiar în condiția adsorbției xantatului pe blendă, depresarea acesteia are loc ca urmare a fixării concomitente pe blendă a xantatului și carbonatului de zinc, precipitat greu solubil, puternic hidratat ce depresează conform schemei



$$ZnS + Zn^{2+} + CO_3^{2-} + X \rightarrow ZnS \mid ZnCO_3 \cdot Zn(X)_2 \cdot 4\,H_2O$$

Această ipoteză s-a confirmat prin spălarea cu HCl a stratului de coprecipitat [96]. În mediu acid, sulfatul de zinc nu depresează blenda deoarece în aceste condiții nu formează precipitate. Dacă în mediu alcalin se înlocuiește soda calcinată cu hidroxid de sodiu, atunci la pH sub 11 se formează precipitate critaline de $Zn(OH)_2$ ce nu depresează blenda. La pH peste 11 se formează zincați solubili ce posedă însușiri depresante.

Între gradul de depresare a flotației și cantitatea de particule coloidale de hidroxid de zinc din tulbureală, este o relație directă (fig. 7.24), cauza depresării fiind fixarea precipitatelor coloidale care le hidrofilizează amplificînd astfel stabilitatea peliculelor de hidrat ce înconjoară mineralele și împiedică astfel fixarea xantogenaților.

Nu este însă clară selectivitatea procesului de depresare, de ce blenda se depresează și galena sau calcopirita nu sînt depresate.

Amestecul de sodă și sulfat de zinc se folosește la separarea blendei de mineralele de cupru. Acest amestec depresează mai slab blenda în comparație cu cianura, dar dacă mineralul conține sulfuri secundare sau carbonați de cupru atunci o depresare bună cu cianuri nu se poate realiza. În condițiile cînd mineralul conține minerale solubile în cianură, rezultate mai bune se obțin folosind amestec sodă-sulfat de zinc. În practică, acest amestec este recomandat pentru decuprarea și deferizarea concentratelor zincoase. Consumul de sulfat de zinc este de 2—5 kg/t concentrat (sulfat de zinc anhidru) și cca 1 kg/t sodă calcinată. În spumă vor trece calcopirita, pirita, iar blenda se va obține ca produs cameră. Înainte de flotație este necesară desorbția colectorului cu sulfură de sodiu.

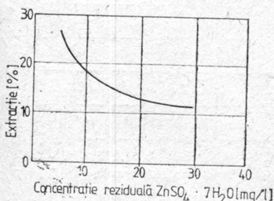
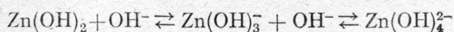


Fig. 7.24. Rezultatele flotației blendei după înlăturarea parțială a sulfatului de zinc.

La creșterea pH-ului peste 9,5—10, în tulbureală se formează zincați după reacția:



$$Zn(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_3^- + OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{2-}$$

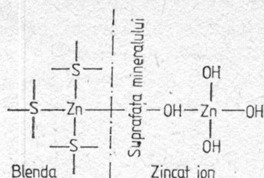


Fig. 7.25. Schema legăturii tetraedrilor rețelei cristaline a blendei și ionilor zincat.

Raportul alcalii și sulfat de zinc are un mare rol în formarea zincaților. Formarea totală de zincați are loc la un raport alcalii/sulfat de zinc nu mai mic de 2,32 : 1. La separarea Pb, Cu, Zn, Py din concentrate colective depresarea maximă a blendei și piritei s-a constatat la un raport de 2,32: 1 la 2,49: 1 [114].

Zincații se adsorb pe blendă, stabilindu-se legătura dintre tetraedrii ionilor zincat și tetraedrii rețelei cristaline a mineralului prin intermediul oxigenului radicalului hidroxil după schema din figura 7.25.

Ionii zincat se adsorb de către blendă și nu se adsorb de către calcopirită, bornit, galenă, pirită, fapt pentru care numai blenda se depresează de către zincați (fig. 7.26) și 7.27).

Adsorbția selectivă a anionilor zincat de către blendă probabil se datorează configurației electronice și structurii geometrice similare a ionilor zincat și rețelei mineralului, apropierii dimensiunii tetraedrilor și atomului central care este similar pentru blendă și zincați, ceea ce determină asemănări.

Determinări ale sorbției zincului la suprafața blendei, calcopiritei, galenei, piritei și bornitului au arătat că blenda nu adsoarbe zincul din soluții de hidroxid de zinc ci numai din soluții de zincați. Zincul se adsoarbe pe blendă numai atunci cînd există exces de ioni hidroxil mai mare decît cel stoechiometric necesar pentru formarea hidroxidului de zinc, adică atunci cînd apare posibilitatea formării zincaților, sorbția zincului fiind direct proporțională cu excesul de ioni OH^-. Sorbția va atinge maximum în momentul terminării trecerii hidroxidului de zinc în zincați și va rămîne constantă la creșterea în continuare a concentrației ionilor hidroxil (la valori peste raportul $NaOH : ZnSO_4 = 8$).

Absența sorbției de către blendă a zincului din soluții de hidroxid de zinc și existența sorbției din soluții de zincați permite concluzia că pentru depresarea blendei este necesară existența compușilor de tipul Zn $[Zn(OH)_2(OH)_3]^-$ și $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Concluzia a fost verificată la flotația

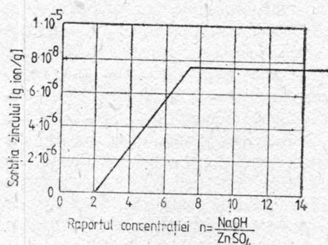


Fig. 7.26. Sorbția zincului pe blendă funcție de raportul concentrației NaOH și $ZnSO_4$.

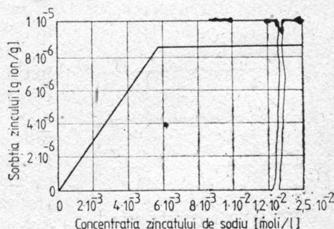


Fig. 7.27. Influența concentrației inițiale asupra sorbției zincatului pe blendă (la $pH = 7-8$).

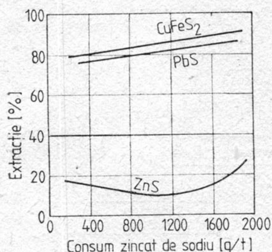


Fig. 7.28. Influenţa consumului zincaţilor asupra extracţiei.

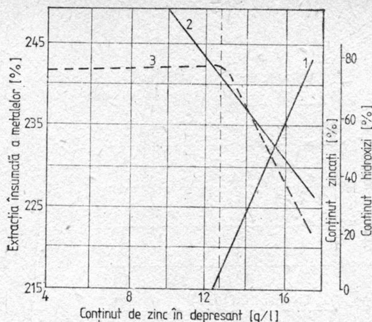


Fig. 7.29. Date industriale privind valoarea indicatorilor tehnologici în funcţie de structura depresantului: *1* — conţinut în formă de hidroxizi; *2* — conţinut în formă de zincaţi; *3* — extracţia însumată a metalelor în concentratele individuale.

concentratului de Cu—Pb din concentratul colectiv de sulfuri polimetalice, constatîndu-se în încercări de laborator o selectivitate ridicată la separare (fig. 7.28).

Rezultatele încercărilor industriale a influenţei diferitelor forme de structură a depresantului asupra extracţiei de metal se prezintă în figura 7.29 şi confirmă rezultatele încercărilor de laborator: extracţia metalelor în concentratele indivuduale creşte direct proporţional cu conţinutul formei zincaţi şi este inversa proporţională cu conţinutul formei hidroxizi [115].

Zincaţii, comparativ cu cianura şi sulfatul de zinc, asigură realizarea unor indicatori de flotaţie superiori (fig. 7.30).

Prin folosirea zincaţilor (se pregătesc prin dizolvarea ZnO tehnic în soluţie NaOH concentrată, sau prin dizolvarea sulfatului de zinc în soluţie NaOH) la prepararea minereurilor polimetalice, există posibilitatea realizării unor extracţii superioare de cupru.

Prelucrarea unui minereu complex conform figurii 7.31, folosind zincaţi pentru depresarea blendei, ar permite să se elimine din fiecare ciclu acel mineral al cărui conţinut este mai mare şi să se realizeze principiul „să nu se prelucreze nimic în plus".

Consumul de sulfat de zinc la depresarea cu zincaţi a blendei este de 2,5 kg/t concentrat colectiv de Pb—Cu—Zn (calculat sulfat anhidru), iar consumul de hidroxid de sodiu este 3 kg/t.

În practică, sulfatul de zinc mai rar se dozează singur, cel mai frecvent se dozează împreună cu cianură pentru depresarea blendei şi piritei.

Sulfatul de zinc similar sulfatului feros, frecvent de dozează împreună cu sulfura de sodiu la flotaţia minereurilor de Cu—Zn, atunci cînd minereul nu conţine adsorbanţi ai ionilor de cupru. La dozarea sulfurii de sodiu împreună cu sulfatul de zinc are loc reacţia:



$$ZnSO_4 + Na_2S = ZnS + Na_2SO_4$$

Sulfura de zinc coloidală formată reacţionează cu cationii de cupru şi plumb din tulbureală, reduce concentraţia lor şi astfel împiedică activarea blendei.

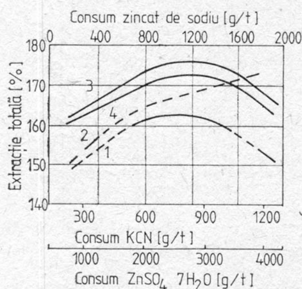


Fig. 7.30. Compararea selectivității acțiunii zincaților (*3*, *4*) cu a KCN și $ZnSO_4$ la separarea blendă-calcopirită (*1*) și blendă-galenă (*2*).

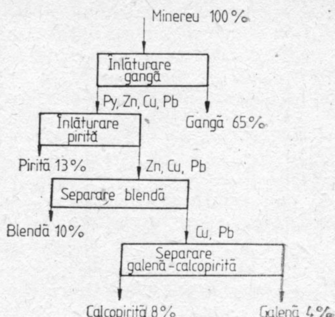
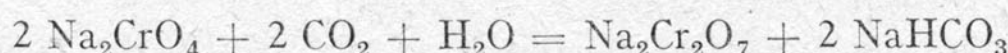


Fig. 7.31. Schema de principiu de separare a mineralelor la prepararea unui minereu complex folosind zincații.

Cromații și bicromații sînt depresanți mai puțin răspîndiți, se folosesc pentru depresarea galenei, baritei, calcitei. Ei sînt săruri acide. Din formula bicromatului $K_2CrO_4 \cdot CrO_3$ rezultă că acesta conține cromat de potasiu și anhidridă cromică. Sărurile acidului cromic în mediu acid sînt puternici oxidanți (Cr^{4+} se reduce la Cr^{3+}). Industrial bicromatul de sodiu se obține prin calcinare oxidantă a cromitului prăjit, amestecat cu sodă și dolomită, urmată de tratarea cu acid sulfuric. Soluția obținută se vaporizează și se filtrează. Uneori tratarea nu se face cu acid sulfuric, ci cu acid carbonic deoarece este mai ieftin.



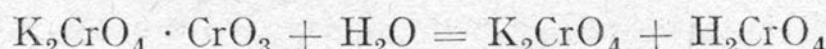
$$2\ Na_2CrO_4 + 2\ CO_2 + H_2O = Na_2Cr_2O_7 + 2\ NaHCO_3$$

Bicromatul de potasiu se obține prin descompunerea cu clorură de potasiu a bicromatului de sodiu.



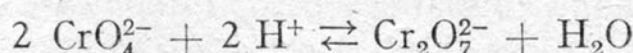
$$Na_2Cr_2O_7 + 2\ NaCl = K_2Cr_2O_7 + 2\ NaCl$$

Prin solubilizarea în apă a bicromatului de potasiu, se obține o soluție de cromat de potasiu și acid cromic,



$$K_2CrO_4 \cdot CrO_3 + H_2O = K_2CrO_4 + H_2CrO_4$$

În tulbureli acide, ionii cromat se află în echilibru cu ionii bicromat după reacția,



$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

În mediu bazic, bicromații formează cromați,



$$K_2CrO_4 \cdot CrO_3 + 2\ KOH = 2\ K_2CrO_4 + H_2O$$

Ionii cromat ce se formează prin dozarea în tulbureală a bicromaților pot înlocui ionii SO_4^{2-} de la suprafața galenei, iar la concentrații ridicate pot înlocui ionii xantogenat. Înlocuirea este posibilă deoarece cromatul de plumb este greu solubil. La suprafața calcopiritei și piritei nu se formează

cromaţi, iar oxidarea lor are loc la *p*H sub 7—8. După capacitatea de adsorbţie a ionilor $HCrO_4^-$ şi CrO_4^{2-}, mineralele se înşiruiesc astfel: $PbS > ZnS > FeS_2 > CuFeS_2$. Oxidarea galenei de către bicromat are loc la *p*H sub 10,5—11.

Stabilitatea cea mai mare o are pelicula de cromat de plumb formată la *p*H = 6,8—7.

Fixarea ionilor cromat pe minerale are loc independent de fixarea xantogenaţilor, probabil pe alte sectoare ale suprafeţei.

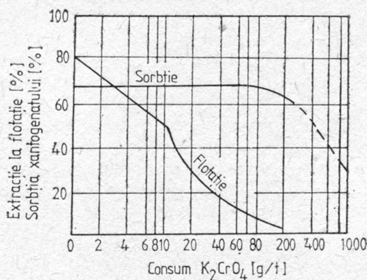


Fig. 7.32. Flotaţia galenei şi sorbţia xantogenatului la consumuri variabile de K_2CrO_4 (consum etilxantogenat 50 g/t, ulei de pin 20 g/t).

Din încercările de sorbţie a xantogenatului etilic şi de flotaţie în prezenţa K_2CrO_4 rezultă că flotaţia este depresată, pe cînd sorbţia xantogenatului are loc în prezenţa depresantului (fig. 7.32), reducerea sorbţiei avînd loc doar la consumuri ridicate de cromat de potasiu.

Rezultă că depresarea flotaţiei nu poate fi datorită reducerii adsorbţiei colectorului ci prezenţei pe mineral a ionilor cromat, care posedînd un mare grad de hidratare acoperă efectul de hidrofobizare a colectorului. Deoarece lungimea cromat ionului este de 3,5—4 Å , acţiunea hidrofilizantă a cromat ionului nu poate fi considerată ca o „ecranare" a suprafeţei, aşa cum este cazul cu silicatul de sodiu.

Bicromaţii se folosesc pentru separarea concentratelor plumbo-cuproase în consumuri de 0,5—2 kg/t de concentrat. Depresarea cea mai bună a galenei are loc în mediu slab acid (*p*H = 5—6). Procedeul de separare cu folosirea bicromatului are următoarele dezavantaje: nu se depresează galena activată cu ioni de cupru, parţial se depresează bornitul, se depresează blenda ceea ce conduce la obţinerea unui concentrat plumbos impur.

Permanganatul de potasiu $KMnO_4$, se dizolvă uşor în apă şi la $t = 200°C$ se dezagregă, conform reacţiei:



$$2\ KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Însuşirile oxidante sînt puternice şi depind de *p*H-ul mediului.

Se produce permanganat cu 92—96% $KMnO_4$, 2,5—3% MnO_2 şi 0,4—0,8% SO_4.

Se foloseşte împreună cu sulfitul de sodiu pentru depresarea mineralelor de arsen în flotaţia aurului. Permanganatul de potasiu depresează barita şi este depresant mai slab pentru calcită şi casiterit [8].

Permanganatul de potasiu a fost propus pentru depresarea mineralelor cuprifere la separarea concentratelor plumbo-cuproase. Flotaţia galenei are loc prin dozarea fracţionată a permanganatului de potasiu.

Comportarea diferită a mineralelor la flotaţie în prezenţa $KMnO_4$ este explicată prin formarea la suprafaţa particulelor de blendă, calcopirită şi pirită, a unor pelicule coloidale stabile, ca produs al acţiunii lor cu $KMnO_4$. De pe galenă aceste produse trec în faza lichidă.

Separarea galenei de calcopirită este funcţie de *p*H (fig. 7.33). Pentru obţinerea indicatorilor optimi de separare, este necesară menţinerea *p*H = 6—7.

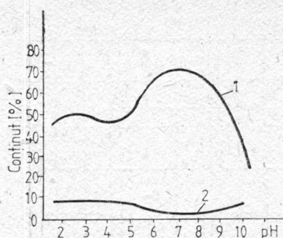


Fig. 7.33. Conținutul de plumb și cupru funcție de *p*H-ul tulburelii: *1* — plumb; *2* — cupru.

Acțiunea permanganatului de potasiu cu calcopirita conduce la descompunere a superficială a rețelei cristaline a mineralului și la formarea hidroxizilor și oxizilor în stare amorfă. Pe galenă, prin determinări difractometrice, asemenea transformări nu s-au constatat.

Consumul de permanganat de potasiu este de 200 — 300 g/t concentrat supus separării.

Fluorura și silicofluorura de sodiu. Fluorura de sodiu se obține ca rezultat al acțiunii acidului fluorhidric cu soda ori prin tratarea cu sodă a gazelor cu fluor rezultate din industria superfosfaților.

Se produce substanță cu 80—95% NaF_6 sau cu 70% în cazul celui obținut din tratarea gazelor cu fluor.

Silicofluorura de sodiu Na_2SiF_6 se obține prin acțiunea acidului hexafluosilicic (20%) cu NaCl la $t = 15$—20°C.



$$H_2SiF_6 + 2\ NaCl = Na_2SiF_6 + 2\ HCl$$

Se produce atît uscat cît și în stare umedă, la concentrații de 93—98%.

Fluorura de sodiu activează flotația spodumenului, berilului, fluorinei și depresează flotația apatitului și altor silicați.

Silicofluorura de sodiu la flotația ilmenitului și cloritului cu emulsie de ulei de tall în mediu slab acid, depresează cloritul, iar la flotația minereurilor de piroclor — zircon cu alchilsulfați depresează piroclorul. Se folosește ca regulator de mediu și depresant selectiv la separarea rutilului de zircon, pentru depresarea topazului și altor minerale de gangă în procesul de reflotare a casiteritului. Se utilizează ca activant al piritei și s-a brevetat de asemenea ca activant la flotația aurului.

În soluție de silicofluorură de sodiu sînt prezenți ioni și molecule de Na^+, SiF_6^{2-}; SiF_4 (solubil), HF, H^+, F^- și cel al acidului silicic (H_2SiO_3).

Factorii ce duc la depresarea mineralelor sînt: crearea mediului acid, care îngreunează flotația cu acizi grași, formarea particulelor coloidale H_2SiO_3 capabile să se fixeze pe minerale și să le depreseze, prezența ionilor SiF_6^{2-} și a micelelor acestor ioni și absorbția lor pe minerale.

Clorura de var, $CaOCl_2$, se obține introducînd un curent de Cl_2 în $Ca(OH)_2$, pînă la saturarea soluției. Este considerată ca un amestec de $Ca(ClO)_2$ și $CaCl_2$. Este un puternic oxidant. A fost încercată ca depresant al calcopiritei în procesul de separare a concentratului de Pb—Cu[40], explicîndu-se acțiunea prin formarea pe galenă a unei pelicule instabile de sulfat de plumb și pe calcopirită a unei pelicule fixate puternic pe hidroxil, care explică depresarea ei. În mediu apos, clorura de var hidrolizează alcalin și funcționează ca oxidant.

În urma hidrolizei alcalinizează puternic mediul și acționează ca oxidant cu colectorii sulfhidrici.

Prin metode radiometrice s-a studiat efectul depresant specific al clorurii de var asupra calcopiritei, în prezența blendei și s-a constatat o reducere puternică a adsorbției xantaților pe calcopirită, pe cînd pe blendă adosrbția nu a fost influențată, în domeniul de concentrație 4—40 mg/l clor activ.

La separarea blendei de calcopirită și calcozină din concentrate de cupru—zinc, prin tratare termică prealabilă, s-a constatat că dozarea oxidanților (peroxid de hidrogen, hipoclorit de calciu) la suprafața mineralelor de cupru se formează peroxid de cupru stabil în mediu apos dar și hidrofil, pe cînd pe suprafața blendei un asemenea compus foarte solubil nu se poate forma, ceea ce face ca ea să-și păstreze flotabilitatea [117].

În același timp are loc oxidarea colectorilor, trecerea lor din compuși alchil tio în compuși alchil mono, ce se desprind de pe mineral și trec în faza apoasă, asigurînd o depresare puternică a mineralelor de cupru. Aceasta se constată numai atunci cînd la cald separăm fazele solidă de cea lichidă. În cazul cînd se produce răcirea tulburelii, fără separarea fazelor se formează din nou stratul hidrofob inițial pe suprafața mineralelor.

La uzina Kosaka-Uchinotai, concentratul de plumb—cupru se separă după condiționarea cu abur la 71°C. La această temperatură, galena se depresează, iar mineralele de cupru (tetraedrit și tenantit) se flotează ușor. Procesul de separare este condiționat și de regimul de reactivi la flotația colectivă plumb—cupru, SO_2, aeroflot 208 [118], fapt ce permite să nu se folosească oxidare suplimentară.

În vederea eliminării din procesul de separare plumb-cupru,, a bicromatului de sodiu, s-a elaborat o tehnologie de separare în mediu slab acid care în regimul de reactivi cuprinde și dozarea clorurii de var ca oxidant [119]. Separarea are loc după tratare termică în prezența clorurii de var; la flotație pentru depresarea suplimentară a galenei și blendei se dozează amidon hidrolizat. S-a constatat că separarea nu este influențată de natura mineralelor de cupru.

Deoarece separarea are loc în *p*H slab acid pe lîngă oxidarea de către clorura de var a colectorilor și suprafeței mineralelor se consideră că are loc și formarea stratului greu solubil de $PbSO_4$ la suprafața galenei, pe cînd pe blendă și calcopirită sulfații respectivi sînt îndepărtați datorită solubilității lor.

Clorura de var s-a folosit cu bune rezultate pentru depresarea piritei dintr-un minereu sărac de mercur, ce conține cinabru și mercur metalic [35].

Cărbunele activ este un cărbune cu structură poroasă și cu mare capacitate de adsorbție. Se obține prin activarea cărbunelui din diferite esențe de lemn, sîmburi de fructe, coji de nucă, turbă, cărbuni fosili. Activarea poate fi fizică (vapori de apă) ori chimică ($ZnCl_2$, acid fosforic). Activarea are loc în cuptoare speciale la $t = 700—1\ 000°C$.

Cărbunele activ conține apă 0,5—2,5%, cenușă 0,5—4% și restul carbon. Are densitatea aparentă 0,7—0,9 g/cm^3, greutatea litrică 300—500 g/l, porozitatea medie 50—75%, suprafața specifică $6—12 \cdot 10^6$ cm^2/g. Are o mare afinitate pentru substanțe organice și este folosit la adsorbție din faza apoasă a colectorilor desorbiți de pe minerale în procesul de desorbție cu (ori) fără dozare de agenți chimici și care precede separarea unor concentrate colective de metale neferoase în special.

Sărurile acizilor fosforici și polifosforici se folosesc la flotația minereurilor de metale neferoase și rare dintre sărurile acizilor fosforici.

Trinatriufosfat, $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$, se obține prin reacția dintre acid fosforic, carbonat de sodiu și sodă caustică.

Tripolifosfatul de sodiu, $Na_2P_3O_{10}$, se obține la cald prin neutralizarea cu sodă a acidului fosforic, urmată de evaporare și dehidratare la 340—400°C.

Valorile reduse ale produșilor de solubilitate a fosfaților metalelor polivalente, precum și capacitatea lor de a forma combinații complexe, dă posibilitatea ca folosind fosfații să se complecseze cationii polivalenți, dezactivînd astfel flotația multor minerale. Fosfații complexează astfel ioni de calciu, magneziu, reducînd formarea oleaților acestora.

Un puternic depresant este *hexametafosfatul de sodiu*, $Na_6P_6O_{18}$, ce se folosește drept depresant al mineralelor de fier și alcalino-pămîntoase.

La prepararea minereului de cupru-molibden de la uzina Kadjaran, în consumuri de 20—40 g/t, hexametafosfatul de sodiu înlocuiește silicatul de sodiu la depresarea mineralelor de gangă.

Nu se recomandă folosirea hexametafosfatului de sodiu în mediu de var, deoarece poate forma cu ionii de calciu combinații complexe.

La flotația cu săpunuri a distenului, hexametafosfatul de sodiu depresează oxizii de fier, iar la flotația cu colectori cationici depresează calcitul și pirita. Este rațională folosirea hexametafosfatului de sodiu la flotația bauxitelor deoarece el preîntîmpină activitatea silicaților cu ioni de fier și aluminiu.

Pirofosfatul de sodiu, $Na_4P_2O_7$, este cunoscut ca un puternic stabilizator al suspensiilor, depresant pentru calcită, apatit. Puternic depresant pentru calcită și apatit este de asemenea *monoamoniufosfatul*, $NH_4H_2PO_4$. Pirofosfatul și-a găsit folosire la flotația minereurilor cu sulf.

El, de asemenea, depresează baritul, viteritul, cromitul, bauxitele. Se folosește pentru flotația cu mercaptobenztiazol a minereurilor plumboase oxidice.

Mecanismul de acționare a modificatorilor polifosfați este mai puțin studiat. Unii autori consideră că depresarea este urmarea hidratării suprafeței minerale de către fosfați, alții că fosfații desorb colectorul de pe suprafața minerală.

Polifosfații influențează compoziția coloidal dispersă a fazei lichide și determină posibilitatea de complexare a cationilor metalelor polivalente din tulbureală, dezactivînd flotația unor minerale. Acțiunea polifosfaților asupra mineralelor de calciu (calcit, fluorină) constă în primul rînd în formarea de combinații complexe cu ionii de Ca și alți ioni polivalenți, cantitatea cărora este mai mare la *p*H puternic alcalin. Depresarea probabil se datorează evacuării ionilor de calciu de la suprafața mineralelor și probabil formării unor compuși coloidali disperși ce adsorb colectorul [120].

În situația folosirii fosfaților (pirofosfat și hexametafosfat de sodiu) ca depresanți ai calcitei și fluorinei la separarea lor de scheelită se consideră că ionii fosfat acționînd cu ionii de Ca la suprafața calcitului și fluorinei, îi trec pe aceștia în tulbureală sub formă de combinații complexe solubile, reducînd astfel numărul de centri activi cu încărcare pozitivă și crecînd valoarea negativă a potențialului zeta, reducînd astfel adsorbția oleatului de sodiu.

Deoarece ionii de Ca de la suprafața scheelitei sînt mai stabili, flotabilitatea acesteia practic nu se schimbă [121].

În ultimii ani există tendința de extindere a folosirii sărurilor acizilor fosforici și polifosforici.

Este interesantă propunerea de folosire a trinatriufosfatului, Na_3PO_4, 12 H_2O, ca depresant al mineralelor cuprifere în locul sulfurii de sodiu la separarea prin flotație a concentratelor de cupru-molibden, folosirea pentasulfurii de fosfor împreună cu sodă caustică (reactiv Nokes) pentru depre-

sarea mineralelor cuprifere la flotația molibdenitei, precum și folosirea fosfaților împreună cu sulfura de sodiu pentru depresarea mineralelor cuprifere la separarea molibdenului.

Pe baza cercetării influenței fosfatului de sodiu asupra galenei, s-a propus folosirea acestuia pentru separarea galenei de sulfurile cuprifere.

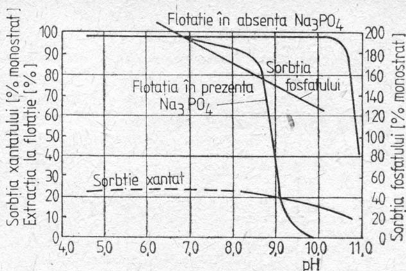


Fig. 7.34. Flotația galenei, sorbția fosfatului și xantatului la diferite valori *p*H (consum fosfat de sodiu 500 g/t, consum xantat butilic 12,5 g/t).

Depresarea galenei (fig. 7.34) la *p*H = 10 este determinată de acțiunea hidrofilizantă a ionilor PO_4^{2-}, ce formează fosfat de plumb greu solubil, $Pb_3(PO_4)_2$, precum și acțiunii ionilor hidroxil rezultați la hidroliza fosfatului de sodiu. Calcopirita, bornitul și calcozina adsorb în mică măsură ionii fosfat, fapt pentru care aceste minerale nu sînt depresate. Blenda activată cu ioni de cupru nu este depresată de către fosfatul de sodiu, pe cînd blenda slab activată se depresează de către ionii hidroxil, rezultați la hidroliza fosfatului de sodiu. Separarea cu succes a galenei de blendă este posibilă doar după activarea blendei cu ioni de cupru, iar pentru a preveni activarea galenei este necesar să se dozeze sulfatul de cupru în mai multe trepte, înainte și după dozarea fosfatului de sodiu.

Sărurile de Fe, Al ș.a. Sărurile metalelor au mare influență asupra flotației, activînd sau depresînd flotația multor minerale. Cationii K^+ și Na^+ sînt indiferenți la flotația cu xantați a sulfurilor și la flotația cu acizi carboxilici a majorității mineralelor nesulfurice. Ei au însă acțiune specifică la separarea feldspaților, cînd pentru separarea feldspaților potasici de cei sodici se dozează regulatori cum ar fi: NaCl, KCl, $CaCl_2$.

În mediu acid (HF) și colector amine, dozarea acestor săruri va depresa feldspatul ce conține ion similar — excesul de K^+ depresează microclinul, de Na^+ albitul de Ca^{2+} anortitul [122].

La flotația cu xantați a minereurilor sulfurice cationii Ca, Mg, Ba sînt indiferenți, însă la flotația cu acizii carboxilici a minereurilor nesulfurice aceștia leagă colectorul sub formă de săruri insolubile, deranjează selectivitatea, cresc duritatea apei și cresc consumul de colector. Aceasta se explică prin adsorbția neselectivă a acestor cationi. la suprafața mineralelor, respectiv fixarea neselectivă a ionilor acizilor grași pe aceste minerale. În cazul berilului și cuarțului, sărurile de calciu și bariu se adsorb pe minerale instabil în stratul Stern. La dozarea colectorului anionic, ionii oleat sînt atrași de cationii din stratul Stern și se formează astfel ionul $CaOl^+$, ceea ce conduce la flotația mineralului.

Depresarea flotației la consumuri mai mari de săruri ale metalelor polivalente se explică prin reducerea *p*H-ului în prezența sărurilor, ceea ce înrăutățește spumarea și acțiunea colectorului carboxilic datorită trecerii acestuia din forma ionică în formă moleculară.

Prezența în tulbureală a sărurilor metalelor polivalente deranjează selectivitatea separării. Sărurile nefixate pe minerale sau cele ce apar ca

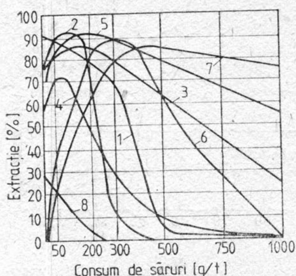


Fig. 7.35. Influența sărurilor metalelor polivalente asupra flotației mineralelor cu oleat de sodiu:

1 — casiterit — clorură ferică (consum oleat de sodiu 200 g/t); *2* — casiterit-clorură stanoasă; *3* — casiterit-sulfat de cupru; *4* — zircon-clorură ferică; *5* — zircon-clorură de plumb; *6* — cuarț-clorură ferică; *7* — feldspat-clorură ferică; *8* — casiterit-clorură ferică (consum oleat de sodiu 50 g/t).

urmare a solubilizării unor minerale vor reacționa cu colectorul anionic, formînd diferite săpunuri metalice ce nu posedă acțiune colectoare (fig. 7.35).

Prevenirea acțiunii sărurilor este posibilă fie prin înlăturarea lor, fie introducînd modificatori ce împiedică fixarea lor pe minerale. Cationii monovalenți Na, K și bivalenți Ca, Mg, Fe, Cu nu influențează flotația cuarțului cu colectori cationici (laurilamin), pe cînd cationii trivalenți Al, Fe au o puternică acțiune depresantă. Cationul Fe și hidroxizii săi depresează puternic flotația cu colectori cationici, reducînd sorbția aminei pe suprafață. Acțiunea depresantă a Fe^{3+} în mediu acid se explică prin sorbția Fe^{3+} ce conduce la creșterea valorii pozitive a potențialului și la reducerea fixării colectorului cationic.

Acțiunea diferită a sărurilor metalelor polivalente la flotația cu amine este determinată de caracterul sorbției colectorului:

a) la valori mici ale *p*H-ului și sorbție ionică a aminei, acțiunea depresantă a ionilor Al^{3+}, Fe^{3+} se explică prin concurență (în sorbție) dintre cationii trivalenți de fier, aluminiu și cationii aminei;

b) la valori mari ale *p*H-ului și sorbție moleculară a aminei, sărurile formează pe suprafața mineralelor compuși hidrofili, combină colectorul în combinații complexe.

La flotația cu colectori anionici, ionii de fier activează mineralele de gangă (cuarț, feldspați). Cuarțul activat de ioni de fier poate fi depresat cu sulfură de sodiu în mediu alcalin, cînd pe suprafața cuarțului se formează o peliculă de sulfură de fier insolubilă ce împiedică fixarea colectorului. În situația ionilor de Ca și Mg nu se poate forma o peliculă de sulfură, deoarece aceasta este solubilă, ceea ce permite ca pe mineral să se formeze oleați și mineralul să floteze.

Sulfatul feros, $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, se obține prin cristalizarea din soluții de la decapare. Produsul industrial conține 47—50% sulfat feros.

Sulfatul feros împreună cu hidrosulfit de zinc, amidon, acid sulfuros, depresează galena, iar la consumuri ridicate și *p*H în domeniul slab acid depresează sulfurile de plumb, cupru, zinc.

M. Rey și *P. Raffinet*, studiind flotabilitatea naturală a mineralelor pure și a minereurilor de plumb-zinc, au constatat că blenda măcinată în moară de faianță posedă o bună flotabilitate, pe cînd la măcinarea în moară de fier scade atît flotabilitatea blendei cît și a galenei.

La flotația minereurilor metalelor rare, foarte rar se dozează săruri ale metalelor polivalente.

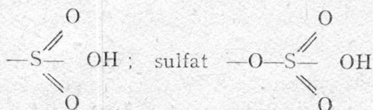
Dimpotrivă, tendința este de a le înlătura deoarece sărurile nivelează însușirile de flotație, îngreunînd selectivitatea. Pentru aceasta fie se înlătură excesul de săruri, fie se dozează modificatori ce previn fixarea lor pe

minerale. Introducerea sodei în tulbureală și a altor reactivi regulatori, neutralizează sărurile. Spălarea minereurilor înainte de flotație favorizează separarea selectivă a mineralelor.

b. **Depresanți organici macromoleculari.** Împiedică flotația datorită prezenței unui număr mare de grupe polare ce determină hidrofilitatea acestora. Funcție de tipul grupei polare se împart în:

a) neionogeni; moleculele acestora conțin grupe polare hidroxile —OH; cetonice = C=O; aldehidice —C(=O)H. La aceste grupe, hidrogenul nu disociază sub formă de ion în soluții apoase și nu se pot înlocui;

b) ionogeni anionici; conțin grupele carboxilice —C(=O)OH; sulfonică



a căror ionizare decurge în mediu alcalin;

c) ionigeni cationici; conțin grupe amine NH_2 capabile să formeze săruri



$$—NH_2 + HCl = NH_3Cl$$

d) ionogeni amfoteri; moleculele acestor depresanți conțin grupe polare anionice și cationice. La disociere parte din moleculă obține sarcină negativă, parte obține sarcină pozitivă.

În mediu alcalin, în măsură mai mare, se va comporta ca depresant anionic, în mediu acid, ca depresant cationic. Acțiunea depresantă a polimerilor se explică prin prezența grupelor polare ca: —OH; =CO; —COOH; $—SO_3H$; $—NH_2$ ș.a. Polimerii sînt deosebit de hidrofili deoarece sînt lipiți de grupe hidrofobe, iar grupele polare rețin numeroase molecule de apă (2—4 molecule de apă pentru o grupă polară).

Acțiunea substanțelor organice ca depresanți se manifestă evident prin grupele polare, iar intensitatea acțiunii depresantului cu suprafața mineralului este cel puțin la nivelul acțiunii colectorului [123].

Dimensiunile moleculelor hidrofile ale polimerilor depășesc dimensiunile radicalilor hidrocarburici ai colectorilor, de aceea acțiunea polimerului hidrofil acoperă acțiunea colectorului.

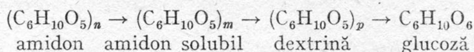
Independent de diversele posibilități de acționare, fixarea polimerului pe mineral în toate cazurile va duce la hidrofilizarea acestuia.

Polimerii solubili pot forma combinații stabile cu unii ioni din tulbureală. În acest caz se observă o acțiune activantă a polimerilor, deoarece previne acțiunea colectorilor cu acești ioni.

Dintre depresanți organici prezentăm pe cei care se folosesc mai frecvent.

Amidonul, $H(C_6H_{10}O_5)_n$ —OH, este un depresant macromolecular a cărui hidrofilitate este determinată de numărul mare al grupelor hidroxil practic neionizabile. Se obține din cartofi, porumb, orez etc. Hidroliza

amidonului constă înruperea ciclurilor de glucoză şi în fixarea la locul de rupere la legăturile nesaturate a ionilor H^+ şi OH^- şi formarea grupelor finale OH, adică fixarea unei molecule de apă în locul unde s-a produs ruperea. La hidroliza amidonului, iniţial se obţine amidonul solubil şi apoi dextrina, produsul final fiind glucoza. Schema hidrolizei este:



$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_m \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_p \rightarrow C_6H_{10}O_6$$

amidon amidon solubil dextrină glucoză

Amidonul solubil folosit în flotaţie este mai solubil decît cel obişnuit, dar mai puţin solubil decît dextrina. Amidonul solubil se pregăteşte astfel: se amestecă amidon cu hidroxid de sodiu în raport 4 : 1, se adaugă apă pentru formarea unei paste, apoi pasta se diluează cu apă de 20 ori, se încălzeşte pînă la fierbere, se răceşte.

Amidonul se foloseşte la separarea concentratelor colective de cupru-molibden, ca depresant al molibdenitei; pentru depresarea oxizilor de fier în flotaţia inversă a minereurilor feroase; pentru depresarea grafitului la flotaţia mineralelor sulfurice; pentru depresarea oxizilor de fier şi talcul la flotaţia cerargiritului cu xantogenat. Consumul de amidon de obicei este de 100 g/t.

Prin cercetări s-a stabilit că polimerii neionogeni de tipul amidonului se fixează pe mineral cu legături de hidrogen care se formează între grupele de hidroxil din amidon şi grupe de hidroxil sau atomi de oxigen, sulf, fluor din mineral. La fixare participă un mare număr de grupe polare ale fiecărei molecule a polimerului, de aceea se realizează o legătură stabilă a depresantului cu mineralul, cu toate că energia unei legături de hidrogen este redusă (cca 6 kcal/mol), deci de 2—3 ori mai mică decît energia legăturilor formate prin chemosorbţie.

Astfel, într-o moleculă de amidon sînt 1 800 grupe de hidroxil şi acceptînd ipoteza că din motive sterice participă doar 10% din aceste grupe la legături cu mineralul, atunci energia legăturilor însumată, $180 \times 6 =$ $= 1\,080$ kcal/mol, este mai mare cu o ordine de mărime decît energia legăturilor de chemosorbţie a xantaţilor sau acizilor graşi.

Studiind efectul de depresie a amidonului în procesul de separare plumb cupru, s-a constatat că amidonul împiedică pe galenă adsorbţia xantogenatului în proporţie de 60%, pe cînd la calcopirită influenţa este de 3 ori mai mică [96].

Dextrina se obţine prin descompunerea amidonului la 180—200°C. Se foloseşte în flotaţia aurului pentru depresarea rocilor cărbunoase şi a silicaţilor (talc, sericit).

Depresează selectiv barita la separarea de fluorină cu acid oleic; depresează oxizii de fier, spodumenul în flotaţia cuarţului, a micei, a feldspatului cu colectori cationici. Consumul este de 250 g/t.

Taninul şi substanţele tanante. Taninul se obţine din diferite plante şi are compoziţie diferită. Se foloseşte pentru depresarea mineralelor de fier, a gipsului, calcitei, dolomitei.

Extrasul tanant guebraho se foloseşte ca depresant al bendei, al rocilor cărbunoase în flotaţia galenei cu colectori sulfhidrici şi de asemenea ca depresant al calcitei al flotaţia şeelitei, baritinei, fluorinei cu acizi graşi.

Polimeri neionogeni sintetici. La înlocuirea parţială a grupelor OH în molecula celulozei cu grupe $—OCH_3$, $—OCH_2CH_2OH$ ş.a. se obţin eteri ai celulozei solubili în apă sau în soluţii apoase alcaline. Din această grupă

face parte oxiacerilceluloza ce este depresant puternic al galenei, blendei, calcopiritei, bornitului și piritei, metilceluloza și alcoolul polivinilic ce sînt depresanți mai slabi.

Polimeri anionici conțin grupele anionice polare —OH, —COOH, —SO_3H. Prezența acestor grupe în număr mare dau reactivului o încărcătură electrică negativă mare, iar sorbția lor conduce la creșterea potențialului electronegativ al mineralelor. Polimerii solubili carbosimetilceluloza și ligninsulfonatul de sodiu în apă, sînt combinații foarte hidrofile datorită prezenței grupelor polare —COOH, —SO_3H, capabile să rețină moleculele de apă.

Carboximetilceluloza se obține prin acțiunea acidului monocloracetic cu celuloza alcalină.

Carboximetilceluloza se livrează sub denumirea de Tiloză (în SUA) și se folosește ca înlocuitor al amidonului, cazeinei etc.

Acțiunea depresantă a carboximetilcelulozei este funcție de gradul de polimerizare *n*.

Cele mai bune rezultate la flotația Cu—Ni se obțin la un grad de polimerizare 450—500.

La consumuri de 300—400 g/t carboximetilceluloza depresează silicații și practic nu influențează flotația sulfurilor. În comparație cu sticla solubilă și amidonul, carboximetilceluloza este un reactiv mai selectiv. Se folosește pentru depresarea silicaților flotabili: talc, clorit, sericit ș.a.

Ligninsulfonatul și carboximetilceluloza au fost folosite pentru hidrofilizarea concentratelor de barită, utilizate la îngreunarea noroaielor de foraj. Cercetările au arătat că prin folosirea polimerilor solubili carboximetilceluloza și ligninsulfonatul de sodiu, parțial sau total se înlătură hidrofobitatea particulelor de baritină flotată.

Rezultate satisfăcătoare s-au obținut cu ligninsulfonat de sodiu după deșlămarea prealabilă a concentratului de flotație la 15 microni [35].

Sulfonatul de celuloză este un polimer ce se obține prin sulfurarea celulozei în mediu de anhidridă sulfurică lichidă, urmată de spălarea cu alcool izopropilic a excesului de acid sulfuric și de neutralizarea produsului. Este stabil față de alcalii și instabil în mediu acid. De aceea se folosește numai în mediu alcalin. Analog carboximetilcelulozei depresează flotația talcului, a silicaților flotabili, argile și nu este depresant pentru sulfuri.

Polimeri cationici sînt foarte puțin studiați ca reactivi modificatori. Ei se folosesc ca floculanți.

7.4. Acțiunea reactivilor modificatori ai pH-ului mediului de flotație

Alcaliile și acizii. Dintre alcalii se folosesc *varul, hidroxidul de sodiu* ($NaOH$), *soda* (Na_2CO_3) sau bicarbonatul ($NaHCO_3$), iar dintre acizi se folosesc în special *acidul sulfuric* (H_2SO_4) și *acidul fluorhidric* (HF).

Deoarece constanta ionică a apei la o temperatură dată este o mărime constantă,

$$[H^+]\,[OH^-] = \text{const.} = 1{,}1 \cdot 10^{-14} \quad (25°C)$$

prin adăugarea alcaliilor sau acizilor se modifică concentrația ionilor OH^- și H^+, exprimată prin modificarea *p*H-ului.

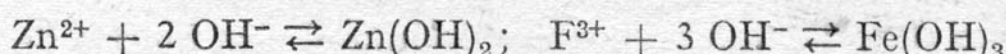
Acțiunea acizilor și alcaliilor asupra flotației este determinată de influența ionilor H^- și OH^+ asupra stării substanțelor dizolvate în faza lichidă a tulburelii, precum și a interfețelor.

În mediu acid apare influența suplimentară a diferiților ioni, iar în cel alcalin acțiunea compușilor coloidal disperși.

Fixarea ionilor de hidrogen sau hidroxil pe suprafața mineralelor schimbă starea electrică a suprafeței, influențînd astfel asupra fixării colectorului în stratul difuz ori direct pe suprafața mineralului. În special sînt sensibile la schimbarea *p*H-ului acele minerale pentru care ionii H^+ și OH^- sînt determinatori de potențial (cuarț, silicați, hidroxizi).

Prin modificarea *p*H-ului tulburelii se poate regla o serie de parametri.

Concentrația cationilor de metale grele. Metalele grele formează cu ionul OH^-, cît și cu unii acizi anorganici și organici, precipitate greu solubile:



$$Zn^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2; \quad F^{3+} + 3\,OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3$$

Legarea ionilor metalelor sub formă de precipitate îmbunătățește condițiile de acționare a colectorilor.

Concentrația formei ionice și moleculare a colectorului. Dacă molecula de colector, este HA, iar ionii sînt H^+ și A^-, atunci:

$$\frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = K \text{ const.}$$

Modificînd *p*H-ul sau concentrația $[H^+]$ la o concentrație generală dată a colectorului se reglează și $[A^-]$ și $[HA]$ și prin aceasta — capacitatea de colectare.

Acest lucru se referă atît la xantogenați, aerofloați, acizi grași, cît și la colectori cationici — amine.

Concentrația formei moleculare și ionice a depresantului. Rolul unor depresanți ca cianura, sulfura de sodiu etc în flotația selectivă este foarte important. Cianura hidrolizează cu formarea acidului cianhidric.

Efectul depresant al cianurii este legat de acțiunea ionului CN^-. Concentrația CN^- la o concentrație dată a cianurii depinde de concentrația ionilor H^+.

Concentrația ionilor CN^- este cu atît mai mare cu cît este mai mare *p*H-ul. Deci, pentru a realiza depresarea, cantitatea de cianură necesară este cu atît mai mică cu cît este mai mare valoarea *p*H-ului. Alcaliile și cianura pe lîngă depresarea în comun prin acțiunea ionilor OH^- și CN^- se caracterizează și prin faptul că alcaliile intensifică acțiunea cianurii și micșorează consumul ei.

Acțiunea tampon a unor modificatori. Ca regulator a concentrației ionului depresant, pe lîngă alcalii și acizi, se folosesc și substanțe caracterizate prin efectul tampon. Astfel, la valorile mici ale *p*H ului, HCN este o rezervă pentru completarea concentrației de ioni CN^-; la scăderea concentrației ionului CN^- o nouă porție de HCN se disociază in ioni CN^- și H^+.

În mod similar, forma insolubilă a acidului gras este un tampon pentru forma ionică și moleculară în soluție.

La dozarea sulfatului de zinc împreună cu alcaliile sau cu cianura, se formează hidroxizii de zinc sau zincații (la valori mari ale *p*H ului) sau cianura de zinc.

Hidroxidul de zinc este un tampon și o rezervă de ioni OH^-.

Cianura de zinc este o sursă de ioni CN care menţine concentraţia constantă a acestor ioni.

În cazul unui exces de cianură, $Zn(CN)_2$ consumă excesul de ioni CN^- formînd un complex cianic de zinc, concentraţia ionilor CN^- fiind determinată de constanta de disociere a complexului $Zn(CN)_4^{2-}$.

Efectul tampon al cianurilor de zinc încetează dacă cantitatea de cianură este mai mare decît cea necesară pentru formarea complexului şi acţiunea cianurii va fi determinată de concentraţia ionului liber. Efectul de bază al compuşilor cianici ai zincului este efectul tampon în menţinerea concentraţiei constante de ioni CN^-, suficientă pentru depresarea unui mineral şi insuficientă pentru depresarea unui alt mineral. Depresarea poate fi determinată şi de sorbţia moleculelor $Zn(CN)_2$. Se pot folosi şi alţi compuşi cu rol tampon în menţinerea concentraţiei unui anumit ion, necesară pentru flotaţia selectivă. Chiar minereurile pot avea proprietăţi tampon. Bunăoară, carbonaţii de metale alcalino-pămîntoase sînt regulatori ai *p*H-ului, ai concentraţiei sărurilor de metale grele etc.

7.5. Alţi reactivi modificatori

Aceştia sînt reactivi care nu se încadrează în grupele menţionate şi al căror rol creşte continuu. Dintre ei trebuie menţionaţi complexonii, umectanţii şi modificatorii spumelor.

Drept reactivi se mai folosesc schimbători de ioni şi solvenţi selectivi (organici şi anorganici).

Un domeniu nou al folosirii reactivilor în flotaţie este dedurizarea apei pe seama precipitării ionilor din soluţie, ori pe seama complexării cu aceşti ioni.

Unele substanţe superficial active (aerosoli) se folosesc la leşierea minereurilor (pentru reducerea consumului acizilor) la uzinele cu procedee gravitaţionale (pentru reducerea acoperirii cu şlamuri a particulelor grobe).

În categoria antidepunătorilor se încadrează **reactivul S-3223**, polimer al acidului acrilic, solubil în apă şi în solvenţi organici. Acest reactiv previne depunerea sărurilor de Mg şi Ca în conducte, rezervoare şi se livrează ca soluţie 25%. El dispersează suspensiile de argilă şi de asemenea serveşte ca depresant al calcitei şi oxizilor de fier. Cînd se foloseşte ca depresant se dozează în consumuri 0,5—5 kg/t, iar cînd se dozează pentru prevenirea depunerii sărurilor — la consum de 1—25 g/t.

Acest reactiv este mai eficace decît polifosfaţii, previne precipitarea $CaSO_4$ din soluţii, pe cînd polifosfaţii în acest caz sînt mai puţin eficace.

Substanţele tensioactive de tipul aerosolilor se folosesc la flotaţia minereurilor oxidate şi a substanţelor nemetalifere. Ele sînt utile de asemenea la filtrare, deoarece cresc viteza de filtrare, reduc umiditatea, uşurează recoltarea turtelor. Sînt umectanţi puternici.

Funcţie de modul de livrare poartă denumirea de **aerosoli OT**, **MA**, **OS**, **TR**, **C—61** ş.a.

Reactivii **aerosol 18**, aerosol C—16 şi aerosol OT se folosesc mai mult.

Aerosol OT (substanţă solidă) şi *aerosol GPG* (lichid) substanţe anionice furnizate de firma Caynamid, reprezintă di-2-etilhexilsulfosuccinat de sodiu. La temperatura camerei şi concentraţie 1,5% sînt soluţii apoase, curate. Sînt eficiente în mediu slab acid, în mediu bazic stabilitatea lor se

reduce. Au însuşiri umectante, spumante, solubilizante şi de emulgatori, dar redusă putere detergentă. Se folosesc la filtrarea concentratelor de minerale sulfurice de fier şi cărbune, la consumuri de 25—150 g/t.

Aerosoli OT, GPG şi parţial Aerosol 18 se dozează ca colectori ajutători, însă însuşirea principală a lor este că dau posibilitatea obţinerii unor spume uşoare, cu viscozitate redusă, rspectiv dau posibilitatea eliminării antrenării în spumă a mineraelor sterile.

La cianurarea aurului, folosind aerosoli, s-a amplificat viteza de aerare a soluţiilor. Aerosol 18 se mai foloseşte drept colector la flotaţia baritei şi ca regulator al spumării şi al *p*H-ului la flotaţia minereului de wolfram. Un alt domeniu de folosire a aerosolilor este la intensificarea filtrării pe seama reducerii tensiunii superficiale. La filtrarea concentraţiilor minerale sulfurice consumuri reduse pînă la 35 g/t aerosoli OT (di-2-etilhexilsulfosuccinat) reduc umiditatea concentratelor. La flotarea scheelitei, aerosol OT se foloseşte ca regulator al spumei permiţînd obţinerea unei spume fragile ce nu reţine mineralele de gangă. Se mai folosesc aerosolii OT la leşierea acidă a minereurilor uranifere cu scopul reducerii consumului de acid. La filtrare dozarea a 12—35 g/t aerosoli OT previne îmbibarea pînzei şi îmbunătăţeşte transportul turtei. Aerosolul 18 (sarea de sodiu a esterului octadecilic a acidului succinic) favorizează solubilizarea acizilor graşi şi a săpunurilor în mediu acid. Se foloseşte la flotarea scheelitei, facilitînd obţinerea unei spume fragile.

Aerosolul MA (dihexilsulfosuccinat de sodiu) se foloseşte şi drept colector pentru fluorină.

În calitate de modificatori ai comportării fracţiilor fine în procesul de flotaţie un rol tot mai important se acordă polimerilor sintetici care favorizează agregarea selectivă a şlamurilor prin floculare, urmare căreia şlamurile se aduc la mărime corespunzătoare pentru flotaţie. Flotaţia fracţiilor fine este de asemenea favorizată de combinaţia colector—floculanţi polimerici [23]. Pe lîngă floculanţi în prezent se încearcă folosirea polivinilxantatului şi a altor reactivi pentru flocularea selectivă şi separarea de cuarţ a mineralelor de Pb, Cu, Zn, Ti cu dimensiuni micronice.

BIBLIOGRAFIE

1. DOBRESCU, L., **Preparabilitatea substanțelor minerale utile**. Editura Academiei R.S.R. București, 1978.

2. GLEMBOTCHII, V.A., KLASSEN, V.I., **Flotația**. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1973.

3. GAUDIN, A.M., **Flotation**. Mc,Graw Hill Book Company Inc., New Jork, Toronto, London, 1957.

4. KARMAZIN, V.I. SERGO, E.F., JENDRINSCHI, A.P., **Protessî i mașinî dlia obogașcenia poleznîh iscopaemîh**. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1974.

5. REBINDER, P.A., **Izbrannîe trudî. Poverhnostnîr iavlenia v dispersnîh sistemah**. Kolloidnaia himia. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1978.

6. MITROFANOV, S.I., **Selectivnaia flotatia**. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1967.

7. PANDELESCU, C., **Unele aspecte ale studiului fundamental al flotației minereurilor și aplicațiile practice**. Mine, Petrol și Gaze, No 8, 1974.

8. EIGELES, M.A., **Osnovî flotatii nesulfidnîh mineralov**. Izdatelstvo, Nedra, Moskva, 1964.

9. REVHIVTEV, V.I., OLOFINSCHI, N.F. **Useof structural Defects in the Lattice of Minerals with identical Properties in their Separation by Benefication Methods**, XI-th I.M.P.C. Cagliari, 1975.

10. SAFEEV, R.S., **Vzaimosviazi poluprovodnikovîh svoistv mineralov s deistviem flotationnîh reaghentov Sbornik Flotationnîe svoistva poluprovodnikovîh mineralov**. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1966.

11. SAFEEV, R.S., STURUA, R.I., CIANTURIA, V.A., SALNICOV, M.A., **Vzaimosviazi conțentrații nositelei electricescogo zariadia s flotstionnîmi svoistvami sulfidnîh mineralov**. Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia No 6, 1970.

12. MADELEY, W.D., BOORMAN, R.S., **Effect of Silver, Antimony and Bismuth in Solid Solution on the Flotation of Galena**. CIM Bulletin, Vol. 71—No 800, December, 1978.

13. ABRAMOV, A.A., LOPATIN, A.G., SAVITKII, K.V., **Vlianie ghenezisa mineralov na optimalnîe uslovia ih flotatii**. Sbornic Veșcestvenîi, sostav i obogatimosti mineralnogo sîria. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1978.

14. MAURICEREY, **Memoirs of milling and process metallurgy: 2-flotation of sulphide ores**., Trans. Inst. Mining and Met., 1980. După Obogascnie poleznîh iscopaemîh 1980, No. 8 poz. 8 D 95.

15. KONEV, V.A., IGOSHIN, A.S., CECILE, I.L., MAILLOT, M., ș.a. **Influence reciproque des mineraly sulfures en flotation**. Cas des Sistemes chalcopirite / pirite et chalcopirite / blende. 15 Coggr. Intern. Mineralurgie. Cannes 2—9 juin, 1985, T2 St. Etienne, 1985.

16. LASKORIN, B.N., OKOLOVICI, A.M., **Veșcestvennîi sostav i svoistva rudnîh complexov. — osnova vîbora raționalnoi tehologhii i metodov ee optimizatii**. Sbornic Veșcestvennîi sostav i obogatimosti mineralnogo sîria. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 197-

17. EMELIANOV, .S., **Flotatia uglia**. Ugletehizdat, Moskva, 1956.

18. KLASSEN, V.I., MOROUSOV, V.A., **Vvedenie v teoriu flotatii**. Izdatelstvo Gornoe Delo, Moskva, 1959.

19. STURUA, R.I., **K voprosu elementarnogo acto prilipania puzîrca vozduha k tverdoi poverhnosti**. Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia No 2, 1982.

20. JONES, I.R., CLARK, I.N., **The Principles of Froth Flotation of Minerals**. Mine and quary, yanuary, 1975.

21. SCHULZE, H.I., **Calcularea granulației maxim flotabile în condiții turbulente de flux**. Neue Bergbautechnik No 7, 1980.

22. DIETER UHLIGH. **Flotationsverhalten feiner Kornunge . und Moglichkeiten seiner Beeinflussung**. Neue Bergbautechnik No 1, 1984.

23. SAFFEV, R.S., TAVDISVILI, M.V., **O selectivnoi flotații tonchih slamov**. Izv. VUZ Tvetnaia Metallurghia No 5, 1980.

24. MEYER, W.C., SACUBOWSKI, I.I., **Carrier particle for the froth flotation of fine ores**. Patent SUA 4523991/1982. După R.J. OPI No 1/1986 poz. 1 D 105 P.

25. LARIN, W.K., SCHREITER, M., NEUDERT, A., **Die flotation feinkornhaltiger Triiben**. Teil 1: Theoretische Grundlagen zur Wirkung des Feinstkornes bei der Flot tion Neue Bergbautechnik No 3, 1984.

26. MESCERIACOV, N.F., **Flotationnîe mașinî**. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1972.

27. MATVEENCO, N.V., **Ghidrodinamica flotationnoi mașini. — vajnîi factor tehnologhicescoi oțenchi mașinî**. Tvetnîe metallî No 2, 1970.

28. * * * **Spravocinik po obogașceniu rud**. Tom vtoroi ciasti pervaia. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1974.

29. HUBER-PANU, I., GANITCHI, S., **Stadiul actual al cunoștințelor privind cinetica procesului de flotație**. MMGP-ODPT, București, 1971.

30. HUBER-PANU, I., **Uber den Einfluss der Temperatur auf die Flotation**. Ed. E. Mauckisch Freiberg, 1930.

31. BELOGLAZOV, K.F., **Legitățile procesului de flotație**. Metallurgizdat, Moskva, 1947. Traducere I.D.T., București, 1952.

32. TAGGART, A.F., **Handbook of Mineral Dressing**. New York, 1965.

33. POLKIN, S.I., ADAMOV, E.V., **Obogascenie rud țvenîh metallov**. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1975.

34. SAMIGHIN, V.D., SIFRINA, E.D., **Soversenstvovanie flotații ciastit granicinoi crupnosti**. Itoghi Nauki i tehnichi, obogascenie poleznîh iscopaemîh, 1968, VINITI, Moskova, 1969.

35. ILIE, P., **Reactivi de flotație**. Editura Tehnică, București, 1982.

36. SUTHERLAND, K.L., WARK, I.W., **Principles of flotation**. Traducere, Metallurgizdat, Moskva, 1958.

37. POLKIN, S.I., **Flotația rud redchih metallov i olova**. Gosgortehizdat, Moskva, 1960.

38. * * * **Manualul inginerului de mine**, vol. VI. Editura Tehnică, București, 1956.

39. LEKKI, J., LASKOWSKI J., **A new concept of frothing in flotation systems and general classification of flotation frothers**. 11.th Internationals Mineral Processing Congress, Cagliari, 1975.

40. DUDENKOV, S.V., SUBOV, L. Ia, ș.a. **Osnovî teorii i praktiki primenenia flotaționnîh reaghentov**. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1969.

41. CROZIER RONALD,. **Frother function in sulphide, flotation**. Mining Magazine, 1980, No 1.

42. * * * **Mining Chemicals Handbook.** American Cyanamid Company, 1985.

43. * * * **Flotation fundamentals and chemicals.** The Dow Chemical Company, 1978, 1968.

44. SCERBACOV, V.A., GURVICI, S.M., KUZKIN, A.S., **Novîe flotationnîe reaghentî penoobrazovateli.** Tvetnîe metallî, 1985, No 6.

45. * * * **Cercetări pentru sinteza şi folosirea spumanţilor neionici din alcooli indigeni precum şi a altor colectori şi a răşinilor sintetice.** ICEMIN, 1970.

46. ILIE, P., BIRLEA, M., EMBER, F., ş.a. **Cercetări efectuate în vederea folosirii de noi reactivi de flotaţie.** Revista Minelor, 1980, No 9.

47. SCHUBERT, H., **Die rolle der structur von Flotationsreagenzien für deren tehnologische Wirksamkeit.** Aufbereitung Technic, 1978, 19, No 3.

48. GLEMBOTKII, A.V., FROLOV, G. In., **O mehanismah zacreplenia sobiratelei na poverhnosti mineralov v proţesse flotatii.** Tvetnîe metallii, 1978, No 8.

49. KAKOWSKII, I.A., **O mehanisme vzaimodeistvia sobiratelei s mineralami.** Izvestia VUZ Tvetnaia metallurghia, 1985, No 3.

50. POLKIN S. I. Obogaşcenie rud i rossîpei redchih metallov. Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1967.

51. MELIK-GAIKAZIAN, V.I., **Necotorîe aspectî mehanisma deistvia socetanii razlicinîh reaghentov pri pennoi flotaţii.** Izvestia VUZ Tvetnaia Metallurghia, 1979, No 3.

52. SAFEEV, R.S., **O vlianii poverhnostnîh svoistv sulfidnîh mineralov na vzaimodeistvie s flotationnîmi reaghetami.** Avtoreferat dizertaţii, Moskva, 1964.

53. MIELCZARSKI, J., NOWK, P., STROJEX, J.W., POMIANOWSKI, A., **Infrared internal reflection spectrophotometric investigations of the products of potassium ethyl xanthate sorption on sulphide minerals.** 13-th Internaţionals Minerals Procedings Congress, Warszawa, 1979.

54. LEONOV, S.B., KOMOGORŢEV, B.V., **Issledovanie form zacrepenia xantogenata i dixantogena na poverhnosti sulfidnîh mineralov v zavisimosti ot pH sredî.** Izv. VUZ Tvetnaia Metallurghia, 1970, No 2.

55. PANU, H.I., ILIE, P., POP, I., ş.a. **Cercetări radiometrice privind adsorbţia xantaţilor pe sulfuri minerale în prezenţa unor reactivi modificatori.** Academia RSR, Studii şi cercetări de metalurgie, 1969, No 2.

56. PRASAD, M.S., RAO, S.R., **Studien on mixed collectors woth special reference to xantatetildixantogen system.** X-th International Minerals Procedings Congress, Praga, 1970.

57. RICHARDSON, P.E., WALKER, G.W., **The flotation of chalcocite, bornite, chalcopirite and pirite in ou electrochemical flotation cell.** 15 Congress Internationals Mineralurgie, Cannes, 1985, T.2, Etienne, 1985.

58. GLEMBOTCHII, V.A., **O ghidrofobizationnom efecte, vîzîvaemom anionîm sobiratelem pri flotaţii.** Issledovanie diestvia flotationnîh reaghentov. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1968.

59. LEONOV, S.B., BELKOVA, O.N., **Kineticescaia ustoicivosti vodnîh rastvorov butilovo xantogenata kalia.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia 1978, No 1.

60. RIABOI, V.I., KRIVELEVA, I.A., VAINSENKER, I.A., BIKOV, R.A., **K mehanismu deistvia proizvodnîh csantoghenovoi chislotî pri flotaţii sulfidov.** Izv. VUZ Tvetnaia Metallurghia, 1978, No 5.

61. SCERBACOV, V.A., **Sravnitelnaia haracteristica reaghentnîh rejimov na otecestvennîh i zarubejnîh obogatitelnîh fabricah.** Tvetnîe metallîi 1980, No 4.

62. ILIE, P., SINKO, I., ALMASI, L., HANTZ, A., **Procedeu de preparare a sărurilor de amoniu ale 0,0-dialchilesterilor acidului ditiofosforic.** Brevet RSR 58577/19711.

63. ILIE, P., SINKO, I., ALMASI, L., NANTZ, L., PASCUCZ, L., MUREŞAN, V., **Procedeu de preparare a sării de amoniu a esterului 0,0-diciclohexilic al acidului ditiofosforic.** Brevet RSR 59400/1972.

64. SCERBACOV, V.A., **Spirtovîe aeroflotî-effectivnîe sobirateli pri flotaţii rud ţvetnîh metallov.** Tvetnîe metallî 1983, No 11.

65. KAKOVSKII, I.A., SCELCALEVA R.N., ş.a. **O razlicinom deistvii xantogenatov i aeroflotov na flotirnemosti pirita.** Tvetnîe metallî 1985, No 8.

66. PARLMAN ROBERT, M., BRESSON CLARENCE, R., **Philips petroleum Co. Patent SUA No 4462898.** După R.J. Obogaşcenie poleznîh iscopaemîh, 1985, No 5, poz. 5D96P.

67. SCERBACOV, V.A., ACHIMOVA, N.P., NEDOSECHINA, T.V., **Primenenie tionocarbamatov — odin iz putei povîsenis effectivnosti flotaţii.** Tvetnîe metallîi, 1985, No 4.

68. NEDOSECHINA, T.V., GLEMBOTCHII, A.V., ş.a. **O mehanisme deistvia socetania tionocarbamatov s xantogenatom pri flotaţii mednomolibdenovîh piritsoderjaşcih rud.** Tvetnîe metallî 1985, No 10.

69. AKERMAN, P.K., HARRIS, G.H., ş.a. **Effect of alkyl substituents on performance of thionocarbamates as copper sulphide and pirite collectors.** Reagents Miner. Ind. Pap, Conf. Rome 18—21 sept. 1984 (După R.J. Obogaşcenie poleznîh isocpaemîh 1985. No 3, poz. 3D89).

70. UNGER, K.M., SMELTZER, D.V., **Mixed alchylthionocarbamates flotation collectors and ore dressing methods in which the collectors are employed.** Patent SUA No 4387034. (După R.J. Obogaşcenie polenîh iscopaemîh 1983, No 3, poz. 3D96P).

71. * * * **Mercaptan based mineral collectors give effective nonferrous recovery rates.** Mining Journal, 1980, 294, No 7548. (După R.J. Obogaşcenie poleznîh iscopaemîh 1980, No 7, poz. 7D109).

72. RIABOI, V.I., KRIVELEVA, E.D., ş.a., **K mehanismu deistvia proizvodnîh xantoghenovoi chislotî pri flotaţii sulfidov.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurighia, 1978, No 5·

73. DUDA, G., ILIE, P., SIMON, S., ş.a., **Procedeu pentru obţinerea unor săruri de amoniu ale esterilor acidului ditiofosforic.** Brevet RSR 83519/1983.

74. ILIE, P., **Izucenie uslovii flotaţionnogo razdelenia monaţita ot piroclora i ţircona.** Dizertaţie, Moskva, 1964.

75. SCHUBERT, H., **Die rolle der struktur von Flotationsreagenzien für deren tehnologische Wirksamkeit.** Aufbereitung Technic 1978, No 3.

76. BERLINSCHII/ A.I., KLIUEVA, N.D., **O vzaimodeistvii oleinovoi chislotî c calţievîmi mineralami pri ih selectivnoi flotaţii.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia, 1971, No 5

77. MALIGHIN, B.V., NACHIDAILO, T.V., **Necotorîe voprosî scorosti flotaţii rud v jestkoi vode.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurgia, 1985, No 3.

78. SETH VIDUR, KUMAR RAJENDRA, ARORA, S.C.D., BISWA, A.K., **Disodium dodecyl phosphate as a collector in the calcite-apatite mineral system.** Trans. Inst. Mining and Met., 1975, No 3. (După R.J. Gornoe delo-Obogaşcenie poleznîh iscopaemîh, 1975, No 8).

79. WAKAMATSU, T., FUERSTEANU, D.W., **Effect of alkyl sulfonates on the wellability of alumina.** Trans. AIME, 1973, No 2.

80. BOGDANOV, O.S., MAXIMOV, I.I., PODNEK, A.K., IANIS, N.A., **Teoria i tehnologhia flotaţii rud.** Mockva, Izdatelstvo Nedra, 1980.

81. POLKIN, S.I., ADAMOV, E.V., PAI, K.M., LINNIK, K.M., **Issledovanie flotaţii mineralov pribrejnîh rossîpei complexoobrazuiuşim reaghentom IM-50.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia, 1974, No 5.

82. POLIAKOV, O.N., RIABOI, V.I., **Poverhnostnaia activnosti alchilghidrocamovîh chislot i alchildroxamatov jeleza.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia, 1976, No 2.

83. PUSCH, G., **Alkylamin und Alkylpirifiniumhalogenide als Sammler fur Quarz und sulfidische Minerale.** Bergakademie, 1966, No 9.

84. SCHUBERT, H., SCHNEIDER, W., **Uber die wirkungsweise unpolarere und nichtionogener polar- unpolarer Zusatzstoffe bei Flotation.** Al IX-lea Congres Internaţional de preparare a substanţelor minerale utile. Praga, 1970.

85. KOTLIAREVSKY, I.L., ALFERIEV, I.S., KRASNUHIA, A.V., ş.a. **Ne phosphoroorganic colectors for flotation of nonsulphide minerals.** Reagents Miner. Int. Pap. Conf. Roma, 1984. (După R.J. Obogaşcenic polezníh iscopaemíh 1985, No 3, poz 3D101).

86. FORD, D.N., BRAUN, A.R., **Phosphonic acid derivatives as collecting agents in froth flotation.** Patent Auatralia No 5345592. (După R.J. Obogaşcenie polezníh iscopaemíh 1985, No 3, poz. 3D104P).

87. CODD, D., **Tin flotation amino-phosphonic acid demonstrates a high selectivity for cassiterite.** Engineering and Mining Journal, 1984, No 10.

88. PARLAN, R., BRESSON, C., **Gold flotation with mercaptan and imidazoline.** Patent SUA 4424122. (După R.J. Obogaşcenie polezníh iscopaemíh, 1985, No 3, poz. 3D103P).

89. * * * **New chemical voots gold recovery.** Mining Journal, 1983, 301, No 7732, 310. (După R.J. Obogaşcenie polezníh iscopaemíh 1985, No 3, poz. 3D88).

90. STEFANOVSKAIA, L.K., GREBNEV, A.N., PAVKIN, V.P., **Svoistva i orimenenie pri flotaţii efirov sulfoiantarnoi chisloti.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia 1973, No 1.

91. GLEMBOTKII, A.V., ORLOV, A.M., ş.a., **Efectivníi sobirateli pri flotaţii sulfidníh rud ţvetníh blagorodníh metallov.** Tvetníe Metallíi, 1984, No 5.

92. KURKOV, A.V., JUKOV, D.A., ş.a., **Primenenie trietanolaminovoi soli alchilsulfata v cacestve flotoreaghenta.** Tvetníe metallí, 1986, No 4.

93. LEONOV, S.D., LAVROV, V.I., ş.a., **Sintez i flotaţioníe svoistva vodorastvorimíh polialei na osnove vinilovíh efirov glicolei.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia, 1974, No 3.

94. CIJEN IUN LUN, **Dizertaţie**, Moscova, 1962.

95. EIGELES, M.A., **Reaghentí reguliatorí vo flotaţionnom protesse.** Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1977.

96. * * * **Cercetări ale procesului de flotaţie prin metode ale fizicii corpului solid, radiochimice şi fizico-chimice.** Studii ICPMMN Baia Mare, 1977—1980.

97. RALSTON, J., ALABASTER, P., HAELEY, T.W., **Activitation of zinc sulphide with Cu, Cd and Pb.** Intern. J. Minerals Process, 1971, 7, No 4. (Eupă R.J. Obogaşcenie polezníh iscopaemíh 1981, No 5 poz. 5D97).

98. LARIN, W.K., SCHREITER, M., NEUDERT, A., **Probleme privind activarea piritei cu ioni de cupru.** Neue Bergbautechnik, 1982, No 6.

99. GLAZUNOV, L.A., MITROFANOV, S.I., **Voprosí regulirovania proţessa flotaţii polii metaliceschih rud v zavisimosti ot stepeni ih ochislenia.** In Veşcestvennîi sostavobogatimosti mineralnego síria. Izdatelstvo Nauka, Moskva, 1978.

100. GLAZUNOV, L.A., **Reguliruemoe ochislenie sulfidnoi serí na mineralnoi poverhnosti sredstvo povísenia pocazatelei obogaşcenia medisoderjaşcih rud.** Tvetníe metallí 1983, No 11.

101. KIMBLE, K.B., PARLMAN, R.M., **New Collectors for sulfide minerals.** Mining Congress Journal, 1982, 68, No 11. — ——

102. * * * **Jtoghi Nauchi i tehnichi.** Seria Obogaşcenie polezníh iscopaemíh Tom. 19, NINITI Moskva, 1985.

103. ILIE, P., **Desorbţia selectivă a oleatului de sodiu.** Revista Minelor, 1967, No 8.

104. POSPELOV, N.D., BOCIAROV, V.A., **Primenenie sernistogo gaza v cacestve podaviteiia sulfidnîh mineralov.** Tvetnîe metallî, 1979, No 6.

105. KONEV, V.A., **Mehanism deistvia sulfitnîh complexov jeleza pri flotaţii.** Obogaşcenie rud, 1966, No 2.

106. BOCIAROV, V.A., KOPILOV, V.M., KUROCICHINA, A.V., ş.a. **Formivanie ionnogo sostava jidcoi fazî i flotiruemosti sulfidnîh mineralov v prisustvii serusoderjaşchih modificatorov.** Tvetnîe metallîi, 1981, No 9.

107. ILIUVIEVA G.V., FUADTHA, **Vzaimodeistvie tiosulfatnîh complexov medi s sulfidnîmi mineralami.** Tvetnîe metallî, 1985, No 3.

108. NEKRASCOV, B.D., SULGHINA, L.K., **Izucenie vozdeistvia necotorîh reguliatorov na flotaţiu sfalerita, galenita i pirita.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia, 1971, No 6.

109. ILIE, P., POPA, M., **Procedeu de separare a sulfurilor de plumb, cupru şi zinc din concentratele de pirită.** Brevet RSR, nr. 51851, 1968.

110. SCEKALEVA, R.N., VERSININ, E.A., ş.a., **O deistvii modificatorov pri bezţianidnoi flotaţii medno ţincovîh rud.** Izv. VUZ Tvetnaia metallurghia, 1976, No 2.

111. FROLOV, Iu.M., HAN, G.A., ş.a., **O sviazi ochislitelnovostanovitelnogo potenţiala sozdevaemogo Na_2S, desorbţii csantoghenata s poverhnosti sulfidov i ih flotiruemosti.** Tvetnîe metallî, 1973, No 3.

112. HAN, G.A., KUPEEVA, R.D., **O povedenii csantoghenata v usloviah desorbţii ego s poverhnosti mineralov.** Izv. VUZ Tvetnaia Metallurghia, 1977, No 2.

113. HAN, G.A., SOROCHER, L.V., KUPEEVA, R.D., **O vîbore parametra optimizaţii protessa desorbţii csantoghenata s poverhnosti mineralov collectivnogo conţentrata.** Izv. VUZ Tvetnaia Metallurghia, 1979, No 6.

114. KONEV, V.A., ACHEEVA, T.F., ş.a. **O zamene ţincovogo cuporosa i ciasti ţianida tincatom pri obogaşcenii rud Belousovscogo mestorojdenia.** Izv. VUZ Tvetnaia Metallurghia, 1972, No 2.

115. KONEV, V.A., **Vlianie fizico-himicescogo sostoiania depressora na flotaţiu sfalerita.** Izv. VUZ Tvetnaia Metallurghia, 1972, No 6.

116. BRITON, D., HAYER, I., PREDALI, I., **Characterization by ESCA of surface compounds of fine pirite during the flotation process.** „Fine Particles Process Proc. Int. Symp. Las Wegas, Nov. 1980" New York 1980. (După R.J. Obogaşcenie poleznîh iscopaemîh 1982, No 1, poz. 1D90).

117. KOPILOV. V.M., BOCIAROV, V.A., RISCHIN, M.Ia., **Ob izmenenii poverhnostnîh soedinenii na halcopirite i halcozine pri ochislitelnoteplovoi obrabotche.** Tvetnîe metallî 1979, No 6.

118. KUBOTA, T., YOSHIDA, M., ş.a. **O metodă nouă de separare a concentratelor de plumb-cupru prin creşterea temperaturii tulburelii.** Al 11-lea Congress Internaţinal de preparare a minereurilor, 1975. (După E.I. Obogaşfenie poleznîh iscopaemîh 1975, No 3).

119. ILIE, P., KATZ, I., ş.a., **Oxidarea selectivă a mineralelor, mijloc de perfecţionare a procedeului de separare a concentratelor colective.** Revista Minelor, 1980, No 6.

120. EIGHELES, M.A., LIPPA, L.A., **Osobennosti depressiruiuşcego deistvia polifosfatov pri flotaţii fliuorit-calţit soderjaşcih rud.** Izv. VUZ Tvetnaia Metallurghia, 1974, No 1.

121. CHANGEN. L.I., YONGXIN, LU., **Aplication of process mineralogy to study of flotation mehanism.** 15 Congr. Intern. Minerallurgy, Cannes, 1985.

122. BELOUSOV, A.M., BERGER, G.S., **Oborotnoe vodosnabjenie na obogetitelnîh fabricah ţvetnoi metallurghii.** Izdatelstvo Nedra, Moskva, 1977.

123. BALDAUF, H., **Ein Beitrag zum Wirkungmechanis us hidrophillerendir organischer stoffe bei der Flotation.** Freiberg Forschungsh, 1980, A, No 619.

124. GLEMBOTCHII, O.V., MITROFANOV, S.I., DAVIDOVA, L.M., ş.a., **Flotaţia sulfidov bez sobiratelia v prisutstvii tiomocevini.** Tvetnîe metallî, 1983, No 11.

125. EROKIN, Iu.I., SIMONENKO, R.G., STRELSKAIA, L.A., POLTARANINA, T.F., **Primenenie azota v proţesse desorbţii sobiratelia s poverhnosti sulfidov colectivnogo conţentrata.** Tvetnîe metallî, 1985, No 9.

Control științific: dr. ing. **Mircea Guran**
Redactor: ing. **Mariana Cheptea**
Tehnoredactor: **Olimpiada Nistor**
Coperta: **Simona Dumitrescu**
Bun de tipar: 00.00.1989; Coli tipar: 13,75
C.Z.: 622.7

ISBN 973-31-0153-2
ISBN 973-31-0154-0


Tiparul executat sub comanda nr. 43
la I. P. „Filaret", str. Fabrica de chibrituri
nr. 9—11, București
Republica Socialistă România

LEI 25

ISBN 973-31-0154-0

ISBN 973-31-0153-2